



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

FRANCISCO HIAGO BARBOSA QUINTO

**USO DE PYTHON PARA GERAÇÃO DE GRÁFICOS DE ENERGIA DE GIBBS A
PARTIR DE PARÂMETROS DO MODELO NRTL, PARA SISTEMAS TERNÁRIOS
DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO.**

FORTALEZA

2025

FRANCISCO HIAGO BARBOSA QUINTO

USO DE PYTHON PARA GERAÇÃO DE GRÁFICOS DE ENERGIA DE GIBBS A
PARTIR DE PARÂMETROS DO MODELO NRTL, PARA SISTEMAS TERNÁRIOS DE
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao
Curso de Engenharia Química da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dra. Rílvia Saraiva de
Santiago Aguiar.

FORTALEZA

2025

FRANCISCO HIAGO BARBOSA QUINTO

USO DE PYTHON PARA GERAÇÃO DE GRÁFICOS DE ENERGIA DE GIBBS A
PARTIR DE PARÂMETROS DO MODELO NRTL, PARA SISTEMAS TERNÁRIOS DE
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao
Curso de Engenharia Química da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Aprovada em: / / .

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Msc. Francisco Thálysson Tavares Cavalcante
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Msc. Hugo Andersson Dantas Medeiros
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Para meus pais e irmãos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e meus irmãos por todo o apoio e incentivo ao longo da minha jornada acadêmica, só consegui enfrentar todos os desafios e patadas da vida por ter esse porto seguro. Aos meus amigos que tornaram os dias mais leves e intrigantes, em especial: ao Jakson, Maxwell, Gerson, Isabele, Vini e a Emilly.

A todos os meus colegas do LTS, em especial, para a Layanne, Laís, Valquíria, Ana Beatriz, Sádwa e ao Thálysson, por todo o apoio e conversas e por tornarem o ambiente mais descontraído e alegre.

À Professora Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar, pelo apoio, orientação, e paciência, durante toda a minha vivência no LTS. Aos participantes da banca examinadora, Msc. Francisco Thályson Tavares Cavalcante e Msc. Hugo Andersson Dantas Medeiros, pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

À Universidade Federal do Ceará e professores do departamento de Engenharia Química, quero expressar minha gratidão por ter me proporcionado tantas experiências, aprendizados e oportunidades, que levarei na memória durante minha vida.

À FUNCAP pelo incentivo as atividades de iniciação científica, que resultaram nas aplicações aqui desenvolvidas.

“Em todo país, deveríamos ensinar às nossas crianças o método científico e as razões para uma Declaração de Direitos. No mundo assombrado por demônios que habitamos em virtude de sermos humanos, talvez seja apenas isso o que se interpõe entre nós e a escuridão circundante.”

(Carl Sagan, O mundo assombrado pelos demônios, 2006).

RESUMO

Diversos processos industriais e de laboratório utilizam a extração líquido-líquido como base, seja para separar ou purificar determinado composto de interesse, pois para sistemas que formam azeótropo, ou que requerem muita energia para serem destiladas de forma tradicional, essa técnica mostra-se mais eficiente. O dimensionamento dos processos de extração líquido-líquido requer informações sobre o equilíbrio de fases que podem ser obtidas por meio de modelos termodinâmicos, como o modelo Non-Random Two-Liquid (NRTL), que possuem parâmetros ajustáveis aos dados experimentais, esses parâmetros, contudo, podem apresentar problemas que, se não identificados, podem levar ao dimensionamento incorreto de processos industriais. A geração de curvas e superfície da energia de Gibbs, que é um indicativo da estabilidade do sistema, por meio dos parâmetros ajustáveis dos modelos, pode auxiliar na identificação de inconsistências e na compreensão do sistema. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo desenvolver ferramentas gratuitas para facilitar a geração desses gráficos utilizando a linguagem Python, e comparando os resultados obtidos para 2 sistemas previamente analisados na literatura, além da obtenção dos desvios entre os valores obtidos pelo algoritmo com os obtidos pelo XSEOS, um suplemento do Excel. Como resultado, foram desenvolvidos dois notebooks Python, que permitem acesso direto ao código fonte, e um aplicativo online, para uso rápido e fácil dos usuários, com desvios pequenos na comparação dos casos disponíveis na literatura, permitindo concluir que as ferramentas desenvolvidas demonstraram ser eficazes na geração de gráficos de energia de Gibbs, a partir de parâmetros ajustáveis do modelo NRTL.

Palavras-chave: Equilíbrio; NRTL; Python.

ABSTRACT

Several industrial and laboratory processes use liquid-liquid extraction as a basis, either to separate or purify a given compound of interest, since for systems that form azeotropes, or that require a lot of energy to be distilled in the traditional way, this technique proves to be more efficient. The design of liquid-liquid extraction processes requires knowledge of phase equilibrium that can be obtained through thermodynamic models, such as the Non-Random Two-Liquid (NRTL) model, which have parameters adjustable to the experimental data. However, these parameters may present problems that, if not identified, can lead to incorrect design of industrial processes. The generation of Gibbs energy curves and surfaces, which is an indication of the stability of the system, through the adjustable parameters of the models, can help in the identification of inconsistencies and in the understanding of the system. Thus, this work aimed to develop free tools to facilitate the generation of these graphs using the Python language, and comparing the results obtained for two systems previously analyzed in the literature, in addition to obtaining the deviations between the values obtained by the algorithm and those obtained by XSEOS, an Excel add-in. As a result, two Python notebooks were developed, which allow direct access to the source code, and an online application, for quick and easy use by users, with small deviations in the comparison of the cases available in the literature, allowing us to conclude that the developed tools proved to be effective in generating Gibbs energy graphs, from adjustable parameters of the NRTL model.

Keywords: Equilibrium; NRTL; Python.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de um sistema binário em equilíbrio.....	19
Figura 2 – Representação da formação de um sistema ternário em equilíbrio.....	20
Figura 3 – Diagrama ternário, usado para representar os dados de equilíbrio ternário.....	22
Figura 4 – Tipos de sistemas segundo a classificação de (Treybal, 1964).	23
Figura 5 – Estabilidade em um gráfico de Gibbs para um sistema binário.	25
Figura 6 – Exemplo de gráfico de energia de Gibbs adimensional da mistura, que apresenta alta linearidade.....	29
Figura 7 – Valores dos parâmetros binários dos casos analisados.....	32
Figura 8 – Interface do software GMcal_TieLinesLL.....	33
Figura 9 – Fluxograma de trabalho.....	36
Figura 10 – Rotina de cálculo para as curvas de Energia de Gibbs.....	37
Figura 11 – Rotina de cálculo para as superfícies de Energia de Gibbs.....	38
Figura 12 – Fluxograma para o desenvolvimento do Notebook Python.....	39
Figura 13 – Fluxograma para validação dos resultados	41
Figura 14 – Esboço inicial da página Web	44
Figura 15 – Organização dos arquivos na máquina local.....	45
Figura 16 – Índice dos notebooks desenvolvidos no Google Colab.....	47
Figura 17 – Notebook Python desenvolvido no Google Colab	48
Figura 18 – Fluxograma de aplicação das funções Python, para obtenção dos gráficos.....	48
Figura 19 – Implementação do modelo NRTL na linguagem Python.....	49
Figura 20 – Geração do gráfico para o par binário 1-3, a partir da linguagem Python.....	50
Figura 21 – Geração do gráfico usando as correlações apresentadas nas Equações 23	51
Figura 22 – Geração do gráfico de superfície, da energia de Gibbs de mistura	51
Figura 23 – Organização dos arquivos no repositório online.....	52
Figura 24 – Tela Inicial da aplicação web	53
Figura 25 – Tela de registro de dados, expandido em cima, e ocultado abaixo.	54
Figura 26 – Tela de Registro de dados, com o caso 1 selecionado.....	55
Figura 27 – Tela de Registro de dados com resultados válidos e inválidos	56
Figura 28 – Tela de Curvas de Gm para os pares binários, caso 1 inconsistente	57
Figura 29 – Tela de Curvas de Gm, antes de gerar o gráfico.....	57
Figura 30 – Tela de Superfície Gm/RT, da aplicação web.....	58
Figura A.1 – QR Code para acesso ao notebook Python.....	72
Figura A.2 – QR Code para acesso da aplicação online.....	72

Figura B.1 – Obtenção dos dados para a plotagem dos gráficos por meio da ferramenta plotdigitizer.....	73
--	----

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Comparação dos resultados para o caso 1, com parâmetros inconsistentes.....	59
Gráfico 2 – Comparação das superfícies de Gibbs para o caso 1, com parâmetros inconsistentes.....	60
Gráfico 3 – Comparação dos resultados para o caso 1, com parâmetros consistentes.....	61
Gráfico 4 – Comparação das superfícies de Gibbs para o caso 1, com parâmetros consistentes.....	62
Gráfico 5 – Comparação dos resultados para o caso 2, com parâmetros inconsistentes.....	63
Gráfico 6 – Comparação das superfícies de Gibbs para o caso 2, com parâmetros inconsistentes.....	64
Gráfico A.1 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 1-2, do sistema 1 com parâmetros inconsistentes.....	74
Gráfico A.2 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 1-3, do sistema 1 com parâmetros inconsistentes.....	75
Gráfico A.3 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 2-3, do sistema 1 com parâmetros inconsistentes.....	76
Gráfico A.4 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 1-2, do sistema 1 com parâmetros consistentes.....	77
Gráfico A.5 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 1-3, do sistema 1 com parâmetros consistentes.....	78
Gráfico A.6 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 2-3, do sistema 1 com parâmetros consistentes.....	79
Gráfico A.7 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 1-2, do sistema 2 com parâmetros inconsistentes.....	80
Gráfico A.8 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 1-3, do sistema 2 com parâmetros inconsistentes.....	81
Gráfico A.9 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 2-3, do sistema 2 com parâmetros inconsistentes.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela com as unidades das variáveis ajustáveis no cálculo de τ	27
Tabela 2 – Tabela mostrando o set de parâmetros de τ_{ij} em um sistema ternário	28
Tabela 3 – Equações da curva de separação de τ_{ij} por τ_{ji} , para $\alpha = 0,20$	28
Tabela 4 – Tabela mostrando as composições dos sistemas trabalhados.....	31
Tabela 5– Valores dos parâmetros de não-aleatoriedade para cada sistema.....	32
Tabela 6 – Frameworks disponíveis para o desenvolvimento Web com Python.....	34
Tabela 7 – Plataformas disponíveis para hospedagem do aplicativo Web	35
Tabela 8 – Bibliotecas planejadas para a aplicação da rotina de cálculo	39
Tabela 9 – Funções planejadas para a aplicação da rotina de cálculo	40
Tabela 10 – Parâmetros utilizados no cálculo realizado pelo XSEOS.	65
Tabela 11 – Valores dos coeficientes de atividade calculados pelo XSEOS e Python, e diferenças percentuais.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Aij, Aji, Bij, Bji	Parâmetros ajustáveis do modelo termodinâmico
Colab	Google Colaboratory
DMSO	Dimetilsulfóxido
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
GEM	Método da Minimização da Energia de Gibbs
MATLAB	Matrix Laboratory
NRTL	Non Random Two Liquid
PMBS	Subsistemas Binários Parcialmente Miscíveis
RMSD	Raiz Quadrada do Desvio Quadrático Médio
UNIQUAC	Universal Quase-Chemical
VBA	Visual Basic for Applications
XSEOS	Suplemento do Excel para calcular propriedades físicas usando modelos de energia livre de Gibbs em excess e equações de estado

LISTA DE SÍMBOLOS

$A_{ij}, A_{ji}, B_{ij}, B_{ji}$	Parâmetros ajustáveis do modelo NRTL
a_i^I	Atividade do componente i, na fase I
P	Pressão
T	Temperatura
R	Constante dos gases ideais
H_i	Entalpia do componente i
S_i	Entropia do componente i
x_i	Fração molar do componente i
w_i	Fração mássica do componente i
n_i	Número de mols do componente i
μ_i	Potencial químico do componente i
μ_i^o	Potencial químico do componente i do estado referência
\hat{f}_i	Fugacidade em solução do componente i
\hat{f}_i^o	Fugacidade em solução do componente i, no estado de referência
\bar{G}_i	Energia Livre de Gibbs parcial molar
∂	Derivada parcial
α_{ij}	Parâmetro de não aleatoriedade
τ_{ij}	Parâmetro do modelo NRTL, referente ao par binário formado pelo componente i e j
G_{ij}	Parâmetro do modelo NRTL, referente ao par binário formado pelo componente i e j
β	Seletividade
K	Coefficiente de distribuição

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivo Geral	15
1.2	Objetivos específicos	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Conceitos fundamentais	16
2.2	Equilíbrio de fases	17
2.1.1	<i>Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)</i>	18
2.1.2	<i>Extração Líquida-Líquida</i>	19
2.2	Diagramas Ternários	21
2.3	Classificação dos sistemas ternários	22
2.4	Energia Livre de Gibbs	23
2.4.1	<i>Coefficiente de atividade e energia de Gibbs</i>	23
2.4.2	<i>Energia de Gibbs da mistura</i>	24
2.4.3	<i>Energia de Gibbs e estabilidade de fases</i>	25
2.5	Modelos Termodinâmicos para Energia de Gibbs em Excesso	25
2.5.1	<i>Modelo NRTL</i>	26
2.5.2	<i>Parâmetros em sistemas ternários</i>	27
2.6	Softwares para o Equilíbrio Líquido-Líquido	28
2.6.1	<i>Ferramenta TML-LLE</i>	30
2.6.2	<i>XSEOS</i>	30
2.7	Avaliação de resultados	30
2.8	Software para avaliação de resultados	32
2.9	Linguagem Python	33
2.9.1	<i>Frameworks para criação de sites</i>	34
2.9.2	<i>Hospedagem de sites</i>	35
3	METODOLOGIA	36
3.1	Rotina de cálculos	36
3.2	Notebook Python	38
3.2.1	<i>Bibliotecas</i>	39
3.2.2	<i>Funções</i>	40
3.2.3	<i>Aplicação</i>	40
3.2.4	<i>Texto e multimídia</i>	41
3.2.5	<i>Melhorias e modificações</i>	41

3.3	Validação dos resultados	41
3.3.1	<i>Comparação Visual</i>	42
3.3.2	<i>Comparação dos valores</i>	42
3.4	Aplicativo Web	43
3.4.1	<i>FrameWork</i>	43
3.4.2	<i>Esboço inicial</i>	43
3.4.3	<i>Páginas web</i>	44
3.4.4	<i>Tie-lines</i>	45
3.4.5	<i>Melhorias e modificações</i>	46
3.4.6	<i>Hospedagem</i>	46
4	RESULTADOS E ANÁLISE	47
4.1	Google Colab	47
4.2	Aplicação Web	52
4.3	Comparação Visual: Gráficos obtidos	58
4.3.1	<i>Caso 1: Set de parâmetros inconsistentes</i>	58
4.3.2	<i>Caso 1: Set de parâmetros consistentes</i>	60
4.3.3	<i>Caso 2: Set de parâmetros inconsistentes</i>	62
4.4	Comparação dos valores	64
5	MELHORIAS	67
6	CONCLUSÃO	68
	APÊNDICE A – QR CODE PARA ACESSO DAS FERRAMENTAS	72
	APÊNDICE B – OBTENÇÃO DOS DADOS POR MEIO DO PLOTDIGITIZER	73
	ANEXO A – GRÁFICOS FORNECIDOS POR MARCILLA ET AL.	74

1 INTRODUÇÃO

Os dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) são fundamentais no projeto de equipamentos de processos de separação, sendo esses dados, muitas vezes, correlacionados com modelos matemáticos de forma a gerar parâmetros (A_{ij} , B_{ij} e α_{ij}) que caracterizam os sistemas e possam ser utilizados nos problemas de equilíbrio.

Como mostrado por Marcilla et al. (2017), muitos artigos apresentam parâmetros inconsistentes para sistemas em ELL, o que pode ocasionar problemas sérios, como extratores industriais ineficientes e subdimensionados, dado que ao serem utilizados no dimensionamento de equipamentos, o sistema trabalhado não é representado de forma correta.

A energia de Gibbs é uma propriedade termodinâmica importante, mesmo que não seja diretamente mensurável, fornece um critério para o equilíbrio químico e como mostrado por Marcilla et al. (2017), a sua curva adimensional, é um indicativo da estabilidade do sistema, apresentando informações úteis para assegurar a consistência dos parâmetros correlacionados com os dados experimentais, sendo uma estratégia disponível para autores e revistas que trabalham com ELL.

Das ferramentas gratuitas para a validação dos dados, disponíveis atualmente, destaca-se o software GMcal_TieLinesLL, de Labarta et al. (2023), onde uma interface gráfica para Matlab permite aos usuários analisarem os parâmetros ajustados para diversos modelos termodinâmicos, mas que requer que o usuário tenha acesso a licença de uso do Matlab.

Sendo assim, ferramentas que gerem curvas e superfícies de Gibbs, de forma gratuita e sem a necessidade de instalação de nenhum software específico, podem fornecer aos usuários, além de uma ideia da consistência termodinâmica de parâmetros ajustáveis, uma compreensão das relações existentes dentro dos modelos com as condições do sistema (como temperatura e fração molar).

Das alternativas presentes atualmente, para o desenvolvimento de ferramentas, a linguagem Python se destaca pela popularidade e curva de aprendizado suave, além de possuir uma comunidade ativa e grande número de bibliotecas disponíveis gratuitamente ao usuário.

Esse trabalho visa desenvolver ferramentas que permitam obter gráficos de energia de Gibbs, em sistemas ternários de equilíbrio líquido-líquido, a partir de parâmetros ajustáveis do modelo termodinâmico Non-Random Two-Liquid (NRTL), que é um dos modelos mais amplamente utilizados para correlacionar dados de equilíbrio, sejam líquido-vapor, líquido-líquido ou líquido-líquido-vapor.

1.1 Objetivo Geral

Facilitar a geração de gráficos de energia de Gibbs, a partir de parâmetros ajustáveis do modelo NRTL, para sistemas ternários em Equilíbrio Líquido-Líquido, por meio de ferramentas gratuitas e de código aberto.

1.2 Objetivos específicos

- Desenvolver uma ferramenta online para geração dos gráficos de energia de Gibbs, que permita ao usuário personalizar as funções e obter gráficos interativos;
- Desenvolver um aplicativo online para geração dos gráficos de energia de Gibbs, de forma acessível e gratuita;
- Comparar os resultados obtidos neste trabalho com aqueles apresentados por Marcilla et al. (2017), para 2 sistemas ternários distintos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Conceitos fundamentais

No trabalho com misturas existem diferentes tipos de propriedades que são utilizados na modelagem do equilíbrio de fases. Adotando as convenções de Koretsky (2007), e considerando “K” como sendo uma propriedade genérica, segue as seguintes definições:

- Propriedades totais da solução (K): São as propriedades globais da mistura, podendo ser extensivas ou intensivas. A Equação 1 apresenta a versão intensiva da propriedade total, em função da composição molar (x_i) e da propriedade parcial molar (\bar{K}_i) do componente i ;

$$k = \sum x_i \bar{K}_i \quad (1)$$

- Propriedades das substâncias puras (K_i): São as propriedades de qualquer um dos componentes quando puro, nas mesmas condições de temperatura, pressão e fase;
- Propriedades parciais molares (\bar{K}_i): Podem ser entendidas como a contribuição específica da substância i para a propriedade total da mistura. É definida em pressão (P), temperatura (T) e número de mols dos componentes diferentes de i ($n_{j \neq i}$) constante, como mostrado na Equação 2;

$$\bar{K}_i = \left(\frac{\partial K}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2)$$

- Propriedade de mistura (ΔK_{mis}): Dada pela Equação 3, e descreve como a propriedade varia como resultado do processo de mistura;

$$\Delta K_{mis} = k - \sum x_i k_i \quad (3)$$

- Propriedade em excesso (K^E): Diferença entre o valor real da propriedade termodinâmica e o valor que ela teria em uma solução ideal, na mesma composição e condições de temperatura e pressão, como mostrada na Equação 4.

$$K_i^E = K_i - K_i^{Ideal} \quad (4)$$

Além dos diferentes tipos de propriedades, a definição de energia de Gibbs é fundamental para os problemas envolvendo equilíbrio, pois como mostrado na Equação 5, ela está associada com a entalpia e entropia do sistema. Essa propriedade fornece a mesma

informação, em relação ao equilíbrio químico, que a temperatura e a pressão, para o equilíbrio térmico e mecânico, respectivamente.

$$G_i = H_i - T S_i \quad (5)$$

2.2 Equilíbrio de fases

O equilíbrio de fases é a segunda área principal da termodinâmica, e preocupa-se em calcular a distribuição das espécies quando há a existência de mais de uma fase, que caracterizam-se pela falta de gradiente mecânico, térmico e químico (Koretsky, 2007). Os gradientes térmicos e mecânicos possuem variáveis de medida diretas (pressão e temperatura), o que facilita os critérios de equilíbrio, mas para o químico, a sua força motriz não é tão facilmente observável, sendo necessário um pouco mais de esforço na escolha do critério (Koretsky, 2007).

Para o equilíbrio químico, em uma mistura, pode-se utilizar o conceito de potencial químico (μ), que é equivalente a energia de Gibbs parcial molar (Koretsky, 2007), como mostrado na Equação 6, contudo essa medida apresenta inconveniências, pois é um conceito abstrato e não pode ser mensurado diretamente (Koretsky, 2007).

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (6)$$

Assim como indicado por Koretsky (2007), o potencial químico foi relacionado a uma nova propriedade termodinâmica por G.N. Lewis, que introduziu o conceito de fugacidade, acabando com os inconvenientes atrelados ao potencial químico. A Equação 7 apresenta essa relação, onde “f” é a fugacidade e o circunflexo indica que é a fugacidade do componente na mistura:

$$\mu_i - \mu_i^0 \equiv RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^0} \right] \quad (7)$$

Como a fugacidade possui unidade de pressão, ela pode ser compreendida como uma pressão corrigida (Koretsky, 2007). Assim, para um sistema quaisquer de 2 fases (I e II), as condições que delimitam a ausência de gradiente são dadas por:

$$P^I = P^{II} \text{ Equilíbrio Mecânico} \quad (8)$$

$$T^I = T^{II} \text{ Equilíbrio Térmico} \quad (9)$$

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} \text{ Equilíbrio Químico} \quad (10)$$

2.1.1 Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

No equilíbrio líquido-líquido, há existência de mais de uma fase líquida que, ao se formarem, diminuem a energia de Gibbs total do sistema (Koretsky, 2007). Em uma situação prática, as composições das fases líquidas, em equilíbrio, são os fatores determinantes para o projeto de processos de extração líquido-líquido, que levam em consideração a miscibilidade parcial (Aguilar, 2009).

Para calcular a fugacidade das espécies na fase líquida, critério de equilíbrio químico, é usado o coeficiente de atividade (γ), definido como a razão entre a fugacidade real e a ideal da mistura, como mostrado na Equação 11, indicando o quão ativo o sistema é, em relação ao estado de referência escolhido (Koretsky, 2007).

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^l}{\hat{f}_i^{ideal}} \quad (11)$$

Existe, contudo, mais de uma forma de definir a fugacidade da solução ideal, um modelo simples é dado pela regra de Lewis/Randall, mostrada na Equação 12, que considera como estado de referência a situação onde as moléculas possuem uma interação do mesmo tipo (Koretsky, 2007).

$$\hat{f}_i^{ideal} = x_i f_i^o \quad (12)$$

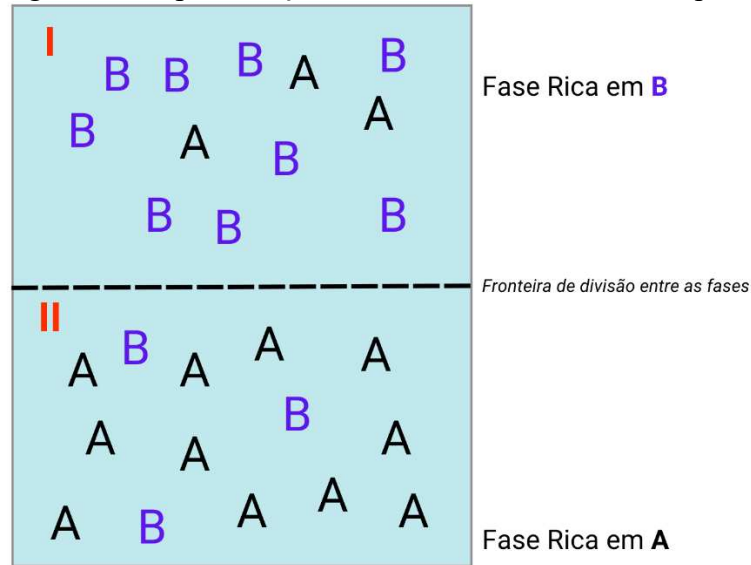
Combinando as Equações 11 e 12, consegue-se a Equação 13, que estabelece a relação para fugacidade do componente “i”, na mistura líquida, em termos do coeficiente de atividade e da fugacidade do componente puro.

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^o \quad (13)$$

Nessa relação o termo mais problemático de se calcular seria o coeficiente de atividade, que necessita de uma expressão que quantifique a dependência dela com a composição, de forma a calcular a fugacidade, essa expressão é obtida a partir de modelos termodinâmicos para a energia de Gibbs em excesso (Koretsky, 2007).

Para um sistema binário em equilíbrio líquido-líquido, a temperatura e pressão constantes, como mostrado na Figura 1, o critério de equilíbrio químico pode ser formulado para os dois componentes da mistura.

Figura 1 – Representação de um sistema binário em equilíbrio



Fonte: elaborado pelo autor.

O critério de equilíbrio químico para o sistema binário está apresentado nas Equações 14 e 15. Para essas equações é necessário determinar 4 coeficientes de atividades.

$$(x_A \gamma_A)^I = (x_A \gamma_A)^{II} \quad (14)$$

$$(x_B \gamma_B)^I = (x_B \gamma_B)^{II} \quad (15)$$

Com a existência de um terceiro componente, em uma mistura ternária, seria necessária uma equação adicional, referente a esse componente, como mostrado na Equação 16.

$$(x_C \gamma_C)^I = (x_C \gamma_C)^{II} \quad (16)$$

Nessas equações, o produto da fração molar pelo coeficiente de atividade define a atividade, e assim, o equilíbrio químico ser visto como a igualdade da atividade do componente em ambas as fases ($a_C^I = a_C^{II}$).

2.1.2 Extração Líquida-Líquida

A extração líquida-líquida é uma técnica de separação e purificação que utiliza o equilíbrio de fases de forma a separar um componente da mistura. Essa técnica é utilizada para lidar com misturas que formam azeótropo, ou que necessitam de muita energia para serem separadas por destilação simples (R. K. Sinnott, 2005).

As aplicações para essa técnica abrangem um grande leque de áreas, desde alimentícias até farmacêutica, onde pode-se destacar:

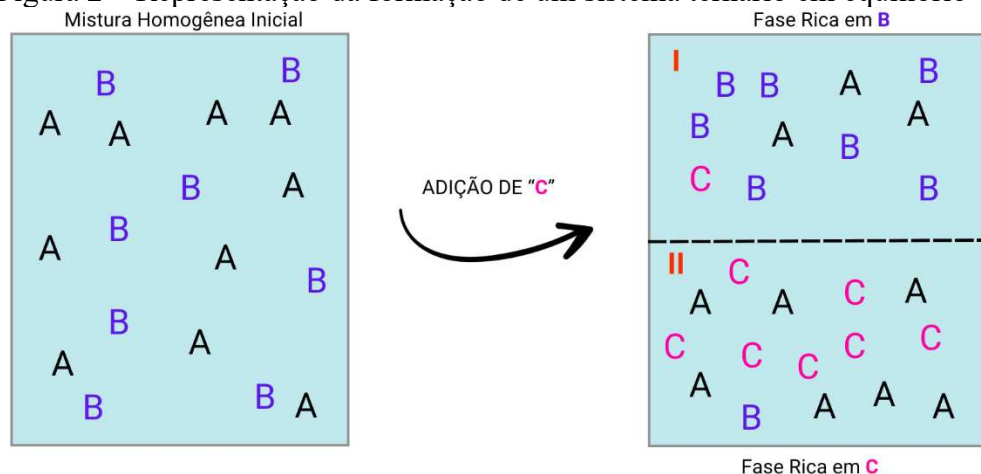
- Uso de extração líquido-líquido no processo de extração de óleo vegetal (ex. Dendê) utilizando hexano como agente extrator (Shreve & Brink, 1997);
- Purificação de biodiesel, separando do glicerol formado no processo de síntese (Pinheiro, 2013);
- Separação de compostos aromáticos de misturas de hidrocarbonetos (Ali et al., 2003);
- Separação de compostos aromáticos de alifáticos por meio do processo Shell, usando o sulfolano como solvente (Santiago, 2005);
- Separação do Acetato de Etila do Isopropanol utilizando Solventes Eutéticos Profundos (DES) (Sun et al., 2023);
- Recuperação e purificação de combustível nuclear (Leroy, 1975).

Na extração líquida-líquida normalmente emprega-se os seguintes conceitos:

- Solute: Componente de interesse, aquele que se deseja extrair;
- Diluente: Componente do qual o soluto deve ser extraído;
- Solvente: Líquido adicionado a mistura binária, usado para extrair o soluto.

Na Figura 2, que apresenta a formação de um sistema ternário. Inicialmente há uma mistura binária homogênea, na esquerda, que é formada pelo componente A (soluto) e B (diluente), após a adição de um terceiro composto, C (solvente), ocorre a separação das fases, que apresentam composições diferentes, lado direito. A fase rica em solvente é chamada extrato, enquanto que a fase de líquido residual é chamada refinado (Treybal, 1980).

Figura 2 – Representação da formação de um sistema ternário em equilíbrio



Fonte: elaborado pelo autor.

Essa separação ocorre quando as interações entre as moléculas de A e C (A-C) são mais fortes que as de A-A, C-C e A-B, produzindo uma fase rica no componente A e outra rica do composto B.

Para a seleção do solvente de extração para determinada mistura é necessário levar em consideração vários fatores, tais como densidade e custo (R. K. Sinnott, 2005), dentre eles destacam-se:

- 1) Seletividade ou Fator de separação (β): Leva em consideração a fração de soluto no extrato, em relação ao refinado, como apresentada na Equação 17;

$$\beta = \frac{\left(\frac{W_{\text{soluto}}}{W_{\text{diluente}}}\right)^{\text{Extrato}}}{\left(\frac{W_{\text{soluto}}}{W_{\text{diluente}}}\right)^{\text{Refinado}}} \quad (17)$$

- 2) Coeficiente de Distribuição (K): É um parâmetro que indica a preferência do soluto pelo solvente, quanto maior o K, menor a quantidade de solvente necessária para a extração, é dada pela Equação 18.

$$K = \frac{W_{\text{soluto}}^{\text{Extrato}}}{W_{\text{soluto}}^{\text{Refinado}}} \quad (18)$$

Na escolha industrial de um solvente é preciso considerar outros fatores, tais como: preço, impacto ambiental, toxicidade e durabilidade.

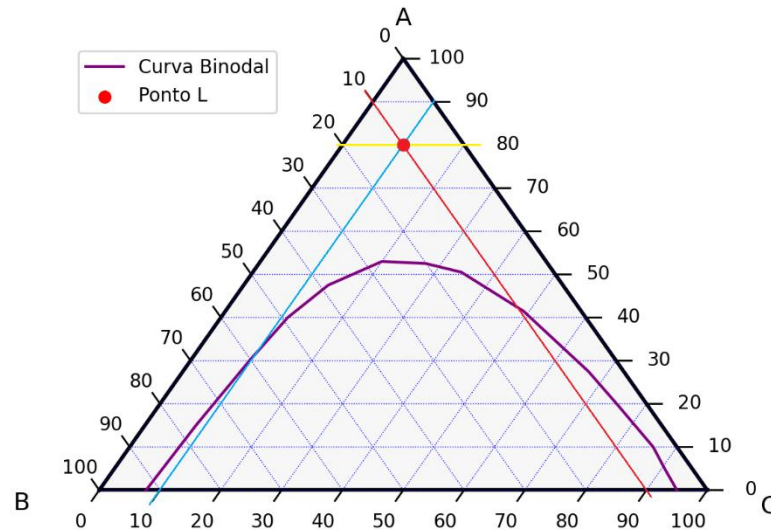
2.2 Diagramas Ternários

Os dados de equilíbrio de um sistema ternário, ou pseudo-ternário, podem ser apresentados na forma de um diagrama ternário (diagrama triangular), onde em cada vértice do triângulo, que representa 100% do componente (soluto, diluente e solvente), em fração mássica. Nesse diagrama os pontos com composições abaixo da curva binodal irão separar-se em duas fases, sendo essa curva a separação das regiões homogêneas e heterogêneas (R. K. Sinnott, 2005).

Na Figura 3 um diagrama ternário genérico é apresentado, com a curva binodal, em roxo, e um ponto qualquer, L. Como o ponto L está acima da curva binodal, ele encontra-se em uma região homogênea, não ocorrendo a separação de fases nesse ponto.

A composição do ponto é determinada ao observar as composições de cada vértice no ponto específico, lembrando que cada vértice representa os componentes puros (o vértice A, representa 100% de A, e 0% dos outros dois componentes).

Figura 3 – Diagrama ternário, usado para representar os dados de equilíbrio ternário



Fonte: elaborado pelo autor.

Para a identificação das composições, utiliza-se as linhas opostas ao nome, no exemplo acima, Figura 3, consegue-se identificar que o Ponto L, destacado no diagrama, corresponde a um ponto de equilíbrio cuja composição mássica é igual a:

- A = 80% (linha amarela);
- B = 10% (linha vermelha);
- C = 10% (linha azul).

2.3 Classificação dos sistemas ternários

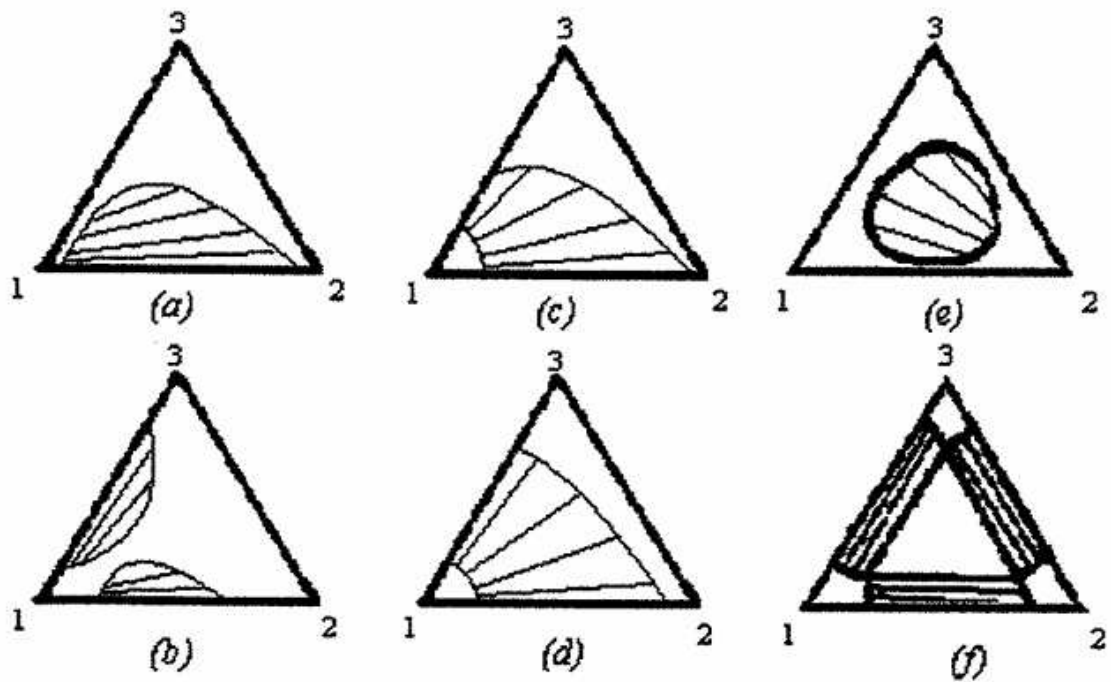
Segundo Treybal, (1964) existem 5 tipos de diagramas ternários, classificados de acordo com o número de subsistemas binários parcialmente miscíveis (PMBS), ou seja, de acordo com a solubilidade dos pares binários:

- Tipo 0 (ou tipo Ilha): Não temos pares parcialmente solúveis, o que faz com que tenhamos uma “ilha” no diagrama;
- Tipo 1: Temos somente um par parcialmente miscível, formando 1 região bifásica;
- Tipo 2: Temos dois pares parcialmente miscíveis, formando 2 regiões bifásicas;

- Tipo 3: Temos três pares parcialmente miscíveis, formando 3 regiões bifásicas;
- Tipo 4: Temos a formação de fases envolvendo sólidos, esse tipo de sistema é mais comum quando temos sais envolvidos.

Os diagramas ternários apresentados na Figura 4 ilustram as formas características de diferentes tipos de sistemas. No item (a) um sistema do tipo 1 é representado, enquanto que nos itens (b), (c) e (d) estão representados sistemas do tipo 2. No item (e), um sistema com zero pares parcialmente miscíveis, logo um sistema do tipo “ilha”, finalmente, no item (f) um sistema do tipo 3 é representado.

Figura 4 – Tipos de sistemas segundo a classificação de (Treybal, 1964).



Fonte: (Santos, 1999)

2.4 Energia Livre de Gibbs

2.4.1 Coeficiente de atividade e energia de Gibbs

Utilizando o conceito de propriedade em excesso, apresentada na Equação 4, e aplicando na Equação 7, encontra-se uma relação entre a energia de Gibbs parcial molar em excesso e os coeficientes de atividade, como mostrado na Equação 19, que permite determinar os valores dos coeficientes quando há um modelo para a energia em excesso.

$$\bar{g}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{Ideal} = RT \ln \gamma_i \quad (19)$$

A Equação 19 pode ser reescrita em termos da propriedade total da solução, obtendo a Equação 20.

$$g^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (20)$$

Como mostrado por Smith et al. (2007), para líquidos em pressões baixas e moderadas, a energia de Gibbs em Excesso é uma função muito fraca da pressão, sendo normalmente desprezada a dependência do coeficiente de atividade com ela, logo, nessas situações, a Equação 20 pode ser aplicada.

Reorganizando a Equação 20 encontra-se uma relação direta entre a energia de Gibbs em excesso e o coeficiente de atividade, Equação 21, com essa equação é possível desenvolver uma expressão para a energia de Gibbs da mistura.

$$\frac{g^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (21)$$

2.4.2 Energia de Gibbs da mistura

Como as propriedades em excesso e as propriedades de mistura possuem uma relação próxima, e são facilmente calculadas, uma a partir da outra (Smith et al., 2007), usa-se a definição de energia de Gibbs em excesso, Equação 22, para obter uma expressão para o cálculo da energia de Gibbs de mistura.

$$g^E = \Delta g_{mis} - \Delta g_{mis}^{ideal} \quad (22)$$

Onde a energia de Gibbs ideal, é aquela associada a mistura em uma solução ideal, e como apresentada por Koretsky (2007), é dada pela Equação 23.

$$\Delta g_{mis}^{ideal} = RT \sum x_i \ln x_i \quad (23)$$

Substituindo a Equação 19 e a Equação 23 na Equação 22, e reorganizando obtém-se a Equação 24, que fornece uma forma de obter a energia de Gibbs de mistura adimensional.

$$\frac{\Delta g_{mis}}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i + \sum x_i \ln x_i \quad (24)$$

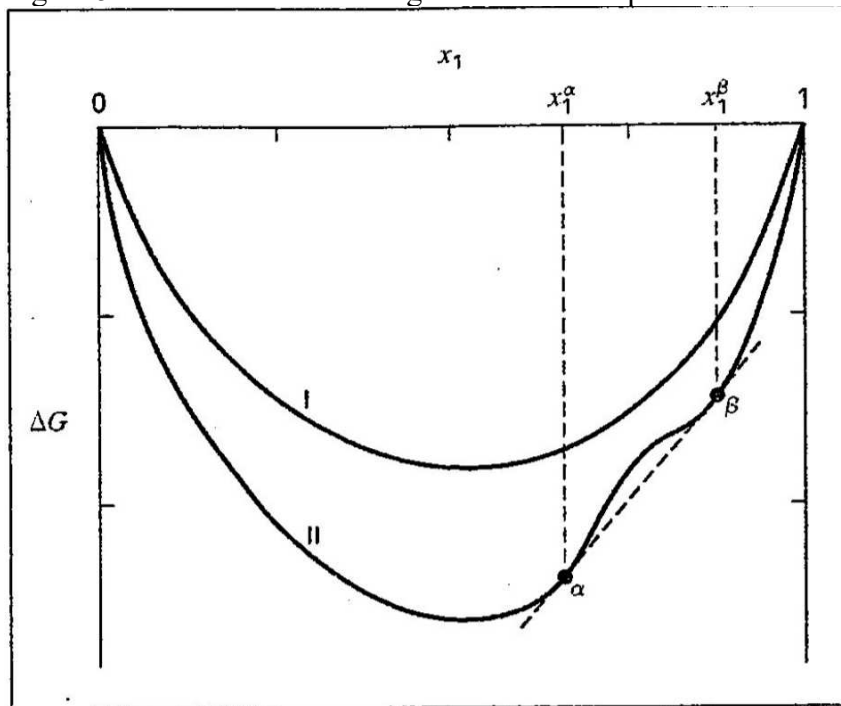
Com a Equação 24 pode-se plotar um gráfico da energia de Gibbs em função da composição, bastando para isso obter o coeficiente de atividade por meio de algum modelo termodinâmico. Vale ressaltar que dessa expressão, o termo mais complexo, em termos de cálculo e implementação, é o coeficiente de atividade, pois requer expressões altamente não lineares.

2.4.3 Energia de Gibbs e estabilidade de fases

O estado de equilíbrio é alcançado quando a energia de Gibbs total do sistema é mínimo, em relação a todas as possíveis mudanças nas T e P especificadas (Smith et al., 2007). Em um sistema bifásico, os valores de energia são minimizados quando o sistema se subdivide em duas fases, comparada ao caso de o sistema permanecer homogêneo.

A Figura 5 apresenta duas curvas, para um sistema binário, onde na curva I, há um mínimo em somente uma composição, o que indica que o sistema é homogêneo, mas na curva II o sistema alcança um estado de menor energia ao se subdividir em duas fases (α e β).

Figura 5 – Estabilidade em um gráfico de Gibbs para um sistema binário.



Fonte: (Smith et al., 2007)

Assim, ao se obter as curvas de energia de Gibbs é possível obter uma ideia do tipo de sistema trabalhado, ao ser possível de identificar os PMBS.

2.5 Modelos Termodinâmicos para Energia de Gibbs em Excesso

Uma vez que a magnitude dos coeficientes de atividade determina a forma das curvas de equilíbrio de fase, a determinação de seus valores é primordial para a descrição termodinâmica do equilíbrio de fases (Santos, 1999).

Assim como mostrado na Equação 21, pode-se utilizar modelos para a energia de Gibbs em excesso para obter os coeficientes de atividade dos componentes. Esses modelos

dependem das composições e de parâmetros ajustáveis. Uma vez obtidos os coeficientes de atividades, é possível calcular a energia livre de Gibbs da mistura.

Como indicado por Santos (1999) a energia de interação entre as moléculas, nos modelos, é considerada por meio de parâmetros de interação binária, que são ajustados aos dados experimentais. Entre os modelos disponíveis na literatura, há os modelos moleculares, cujas primeiras formulações, essencialmente empíricas, foram propostas por Margules, em 1895, e posteriormente generalizados por Wohl (1946) e estendidos por Redlich & Kister (Santos, 1999).

Segundo Sandler (1999), a suposição a nível molecular referente à expansão de Redlich-Kister é de que misturas completamente randômicas são formadas, isto é, de que a razão entre as moléculas das espécies, na vizinhança de qualquer molécula, é na média, igual a fração molar. Ainda de acordo com Sandler (1999), uma classe diferente de modelos de energia livre em excesso pode ser descrita assumindo o conceito de composição local, onde ao redor de cada molécula existe uma composição local diferente da composição global.

O conceito de composição local estabelece que a composição nas vizinhanças de uma determinada molécula, não é igual a composição da mistura (Aguiar, 2009), essas diferenças são devidas às orientações moleculares de curto alcance e não-aleatórias que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares Segundo (Smith et al., 2007).

Entre os modelos que foram desenvolvidos tomando como base o conceito de composição local, temos: o modelo de Wilson (1964); Modelo NRTL, de (Renon & Prausnitz, 1968); e o modelo UNIQUAC, de Abrams & Prausnitz, 1975 (Santos, 1999).

2.5.1 Modelo NRTL

O modelo NRTL (Non-Random Two-Liquid) é baseado no conceito de composição local, e foi proposto inicialmente por Renon & Prausnitz (1968). Segundo Cruz & Renon, (1978), entre as vantagens do modelo, pode-se destacar:

1. Capacidade de representar propriedades de equilíbrio de sistema não eletrólitos e fortemente não-ideais;
2. Número reduzido no número de parâmetros ajustáveis, permitido pelo conceito de composição local;
3. Uso de parâmetros binários para sistemas multicomponentes.

Para um sistema multicomponente, o modelo NRTL é quantificado pela Equação 25 e 26, onde τ_{ij} e α_{ij} são parâmetros adimensionais que devem ser ajustados aos dados, e

G_{ij} é um parâmetro calculado a partir dos dois. Além deles, x_i e γ_i correspondem, respectivamente, a fração molar e ao coeficiente de atividade do componente i .

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (25)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (26)$$

Como indicado por Prausnitz et al. (1999), o parâmetro α_{ij} indica a não-aleatoriedade da mistura e varia de 0,20 a 0,47, e a mistura tem um comportamento completamente randômica quando $\alpha = 0$.

Para o set de parâmetro τ_{ij} existem algumas formas de trabalhar com seu ajuste, podendo ou não considerar a dependência com a temperatura no equacionamento. Nas Equações 27 estão apresentadas as expressões para o cálculo de tau, sendo os termos em negritos são aqueles ajustados aos dados experimentais. É possível, contudo, considerar outras expressões para esse parâmetro, que levam em consideram a dependência com a temperatura.

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (27 - a)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = \frac{A_{ij}}{T} \quad (27 - b)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = \mathbf{A}_{ij} + \frac{\mathbf{B}_{ij}}{T} \quad (27 - c)$$

É interessante verificar as unidades de cada parâmetro ajustável, presente nas Equações 27, pois é um indicativo direto de qual expressão de τ está sendo utilizado. Na Tabela 1 está apresentado o indicativo das unidades e da forma de calcular o valor do parâmetro τ .

Tabela 1 – Tabela com as unidades das variáveis ajustáveis no cálculo de τ

Equação	Expressão para calcular τ	Variável	Unidade
(27 - a)	$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT}$	Δg_{ij}	$\left[\frac{J}{mol} \right]$
(27 - b)	$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = \frac{A_{ij}}{T}$	A_{ij}	[K]
(27 - c)	$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T}$	A_{ij} B_{ij}	<i>Adimensional</i> [K]

Fonte: elaborado pelo autor.

2.5.2 Parâmetros em sistemas ternários

Para um sistema ternário, os parâmetros usados na Equação 25 são matrizes, e os índices usados indicam os componentes considerados, na Tabela 2, por exemplo, está apresentado o set de parâmetros τ , para cada um dos índices i e j , que resulta em 6 parâmetros, pois $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$ (Santos, 1999). No caso do parâmetro de não-aleatoriedade temos somente 3 parâmetros para o sistema ternário, pois $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ (Santos, 1999).

Tabela 2 – Tabela mostrando o set de parâmetros de τ_{ij} em um sistema ternário

τ_{ij}		j		
		Componente 1	Componente 2	Componente 3
i	Componente 1	0	τ_{12}	τ_{13}
	Componente 2	τ_{21}	0	τ_{23}
	Componente 3	τ_{31}	τ_{32}	0

Fonte: elaborado pelo autor.

O set de parâmetros τ tem uma importância adicional, pois como mostrado por Gomis et al. (2011), é possível estabelecer uma relação entre τ_{ij} e τ_{ji} , de forma a obter uma curva que divide duas regiões, uma onde os parâmetros indicam um sistema homogêneo, e outra uma região heterogênea.

As Equações 28 (a-c), apresentadas na Tabela 3, indicam a curva que faz a separação entre a região de pares binários homogêneos e heterogêneos, essas equações foram deduzidas por Gomis et al. (2011), para sistemas com $\alpha = 0,20$, sendo encontrado diferenças significativas quando $\alpha > 0,43$, onde começa-se a ter um desvio da tendência geral (Heidemann & Mandhane, 1973).

Tabela 3 – Equações da curva de separação de τ_{ij} por τ_{ji} , para $\alpha = 0,20$

Região	Equação	Número
$\tau_{ij} < -3$	$\tau_{ji} = -1,833 \tau_{ij} + 1,423$	(28 - a)
$-3 < \tau_{ij} < 7$	$\tau_{ji} = -4,191 \cdot 10^{-3} \tau_{ij}^3 + 9,089 \cdot 10^{-2} \tau_{ij}^2 - 1,206 \tau_{ij} + 2,481$	(28 - b)
$\tau_{ij} > 7$	$\tau_{ji} = -0,545 \tau_{ij} + 0,7758$	(28 - c)

Fonte: adaptado de Gomis et al. (2011).

Os valores desses parâmetros são ajustados aos dados experimentais utilizando algum software que trabalhe com sistemas em equilíbrio.

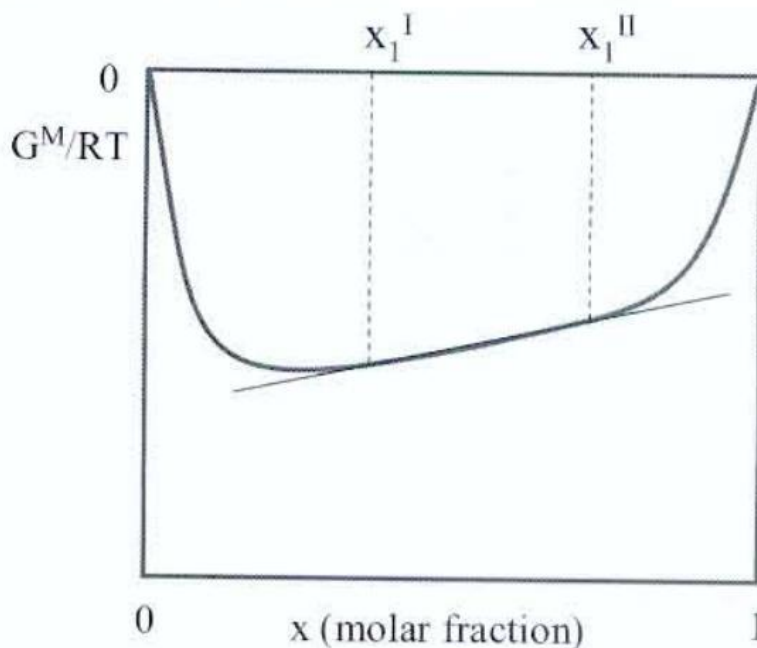
2.6 Softwares para o Equilíbrio Líquido-Líquido

Segundo Del Mar Olaya et al. (2007) existem duas aproximações usuais para resolver os problemas de equilíbrio de fases, que são o Método do valor-K, onde temos a resolução simultânea de um set de equações, e o Método de Minimização da energia de Gibbs (GEM), onde busca-se a determinação da menor linha/plano tangente na curva/superfície da energia de Gibbs.

O método mais usual é o do valor-K, que consiste em resolver simultaneamente as equações de equilíbrio e o balanço material, dada a alta não linearidade da equação NRTL e o processo iterativo, as soluções apresentam uma grande sensibilidade aos chutes iniciais.

Como apontado por Del Mar Olaya et al. (2007), quando a curva de energia de Gibbs da mistura, adimensional, não oferece uma definição clara entre os pontos (apresentando alta linearidade entre X_1^I e X_1^{II}), como mostrado na Figura 6, pode ocorrer problemas no cálculo das composições, onde o valor da função objetiva da composição real da tie-lines pode ser maior, e conseqüentemente pior, do que os valores de falsas composições, sendo que a dimensão desse problema depende do algoritmo usado para implementar os cálculos.

Figura 6 – Exemplo de gráfico de energia de Gibbs adimensional da mistura, que apresenta alta linearidade.



Fonte: (Del Mar Olaya et al., 2007)

Dessa forma, os resultados obtidos podem ser inconsistentes, gerando parâmetros que o usuário pense ser corretos. A análise topológica da energia de Gibbs é, contudo, uma ferramenta valiosa para deduzir as condições geométricas para o equilíbrio, além de evidenciar claramente a existência de inconsistência nos cálculos (Marcilla et al., 2010). Os conceitos

dessa análise foram usados por Olaya et al. (2008) , para avaliar a capacidade do modelo NRTL em correlacionar dados de sistemas do tipo 0.

2.6.1 Ferramenta TML-LLE

Entre as ferramentas existentes para correlacionar dados de equilíbrio líquido-líquido, em sistemas ternários, destaca-se o programa TML-LLE 2.0 desenvolvido por Stragevitch & D'avila, (1997), que pode ser usado para estimar os parâmetros binários do modelo NRTL, utilizando para τ a expressão apresentada na Equação 27-c.

A ferramenta foi desenvolvida em Fortran 77 e oferece uma alternativa robusta e completa para a correlação dos dados, onde seu procedimento se baseia a minimização de uma função objetiva, que considera as diferenças entre as composições estimadas e as experimentais, pelo método Simplex.

Os resultados obtidos apresentam um distanciamento em termos de desvio médio quadrático (RMSD), entre os valores experimentais e as tie-lines calculadas.

2.6.2 XSEOS

O XSEOS (Castier, 2008), é um suplemento do Excel, que fornece ao usuário funções para cálculos termodinâmicos, tanto para propriedades residuais e em excesso, como para coeficientes de atividade e fugacidade (Castier & Amer, 2011). Esse suplemento foi desenvolvido em VBA (Visual Basic for Applications), e tem como principal característica, a facilidade de uso.

Para os cálculos de coeficientes de atividades para misturas binárias, por meio do modelo NRTL, requer, além das composições molares, a temperatura, a constante dos gases ideais, em Cal/(mol K), e os parâmetros de interação binários, em Cal/mol.

Dependendo das unidades dos parâmetros, é necessário fazer a conversão, para isso é usado a relação dada pela Equação 29.

$$1 \text{ Cal} = 4,1840 \text{ J} \quad (29)$$

Vale ressaltar, que esse suplemento não realiza o ajuste aos dados experimentais, de forma a estimar os parâmetros binários, mas permite o cálculo dos coeficientes de atividade, utilizando um dos modelos implementados, dado os parâmetros.

2.7 Avaliação de resultados

Como mostrado por Marcilla et al. (2017), muitos artigos apresentam problemas ao estimar os parâmetros binários e calcular as composições das tie-lines, sendo sugerido a adoção de uma estratégia para validar os resultados obtidos, que tem como base a análise das curvas e superfícies de energia de Gibbs de mistura.

Dos 70 sistemas analisados por Marcilla et al. (2017), 60% apresentaram algum tipo de inconsistência, seja no tipo de sistema, que foram divididos pelos autores em 3 tipos:

- Tipo B: Inconsistência no tipo de sistema, onde a análise dos PMBS indica um tipo de sistema diferente do experimental;
- Tipo T: Inconsistência nas tie-lines, que não satisfazem o critério de equilíbrio, sendo do tipo (a) onde o equilíbrio não é a mais estável, (b) o equilíbrio não é alcançado;
- Tipo Massa: Onde a correlação foi obtida utilizando a composição mássica, invés de fração molar.

Além de analisar os 70 sistemas, os autores apresentaram dois estudos de casos, analisando dois sistemas ternários distintos, com as composições apresentados na Tabela 4. Em cada um dos sistemas foram disponibilizados os parâmetros inconsistentes (originalmente disponibilizados na literatura) e os consistentes (estimados pelos autores).

Tabela 4 – Tabela mostrando as composições dos sistemas trabalhados

Componente	Sistema 1	Sistema 2
1	Benzeno	n-hexano
2	Ciclohexano	Benzeno
3	DMSO (Dimetilsulfóxido)	Sulfolano

Fonte: Adaptado de Marcilla et al. (2017)

No sistema 1 é um sistema que apresenta somente um par binário parcialmente miscível, ou seja, um sistema do tipo 1, segundo a classificação de Treybal. Nesse sistema os pares 1-2 e 1-3 são totalmente miscíveis, sendo somente o par 2-3 (ciclohexano e DMSO) parcialmente miscível. O sistema 2 também é definido como um sistema ternário do tipo 1, onde o único par parcialmente miscível é o 1-3 (n-hexano e Sulfolano), com os outros dois pares totalmente miscíveis.

A Figura 7 apresenta os parâmetros binários que foram usados nos estudos de caso, sendo que as unidades dos parâmetros são de J/mol, indicando que a Equação 27-a é usada para calcular τ . Os parâmetros inconsistentes são aqueles que Marcilla et al. (2017) retiraram da literatura, enquanto os Consistentes são os correlacionados por eles.

Figura 7 – Valores dos parâmetros binários dos casos analisados.

		Inconsistente			Consistente		
A_{ij} (J/mol)		j			j		
		Benzeno	Ciclohexano	DMSO	Benzeno	Ciclohexano	DMSO
SISTEMA 1	Benzeno	0	12763,4	9587,29	0	-674,127	1050,97
	i Ciclohexano	24786,4	0	24220,8	727,532	0	13545,2
	DMSO	-168,807	11347,3	0	697,021	4016,58	0

		Inconsistente			Consistente		
A_{ij} (J/mol)		j			j		
		n-hexano	Benzeno	Sulfolano	n-hexano	Benzeno	Sulfolano
SISTEMA 2	n-hexano	0	22761,7	19822,8	0	-166,878	6495,50
	i Benzeno	8478,03	0	8194,48	531,517	0	860,391
	Sulfolano	13.937,4	1774,24	0	7.615,40	492,417	0

Fonte: Adaptado de Marcilla et al. (2017)

Na Tabela 5 está apresentado os parâmetros de não-aleatoriedade dos casos trabalhados.

Tabela 5– Valores dos parâmetros de não-aleatoriedade para cada sistema.

α_{ij}	Sistema 1		Sistema 2	
	Inconsistente	Consistente	Inconsistente	Consistente
1-2	0,4248	0,2	0,44505	0,73115
i-j 1-3	0,3458	0,2	0,42441	0,1068
2-3	0,375	0,2	0	0,99993

Fonte: Adaptado de Marcilla et al. (2017)

Esses valores serão utilizados de forma a testar o algoritmo desenvolvido em Python, e a validar a capacidade dele em gerar gráficos de energia de Gibbs, pois as curvas de energia para cada par binário precisam indicar o tipo correto do sistema.

Vale destacar, que os parâmetros consistentes devem indicar, pelas curvas de energia de Gibbs, o mesmo tipo de sistema constatado experimentalmente. Na superfície de energia de Gibbs, os pontos relacionados com as composições das tie-lines devem ser pontos de mínimo energia, ou seja, de maior estabilidade.

2.8 Software para avaliação de resultados

Para a avaliação de parâmetros ajustáveis de modelos termodinâmicos, Labarta et al. (2023) disponibilizaram uma interface gráfica para MATLAB, que pode ser utilizado gratuitamente. A Figura 8 apresenta a imagem do menu do “*GMcal_TieLinesLL: Graphical User Interface (GUI) for the Topological Analysis of Calculated GM(L) Surfaces and Curves*,

including Tie-Lines, Hessian Matrix, Spinodal Curve, Critical Point Location, etc. for Binary and Ternary Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) Data”.

Figura 8 – Interface do software GMcal_TieLinesLL



Fonte: Manual de instruções da ferramenta

Essa ferramenta vem sendo utilizado em alguns artigos para realizar o teste de validade da correlação de dados de equilíbrio líquido-líquido, de forma a comprovar os parâmetros ajustáveis obtidos, entre os artigos recentes pode-se citar: (Yan et al., 2024); (Moreira et al., 2024); (Yu et al., 2024); (Li et al., 2024) e (Mguni et al., 2025).

2.9 Linguagem Python

O Python é uma linguagem de programação útil para o desenvolvimento de todos os tipos de tarefas científicas, de engenharia e gerais, desde aplicações web até o processamento de dados financeiro (Pine, 2019).

De forma similar ao MATLAB, o Python é uma linguagem interpretada, ou seja, não é necessária uma etapa extra para compilar, e apresenta uma tipagem dinâmica, não sendo necessário a declaração dos tipos de variáveis (Pine, 2019). O Python se difere do MATLAB por ser uma linguagem totalmente gratuita, sem necessidade de licenças ou restrição de funcionalidades, disponível para todos os sistemas operacionais padrões. Entre as desvantagens da linguagem Python, está a sua velocidade, que quando comparada a outras linguagens, como o C, é mais lenta, sendo um fator importante para simulações em larga escala.

A sintaxe do Python é simples, clara e de alto nível, e possui inúmeros módulos disponíveis pela comunidade, o que reduz a quantidade de linhas de códigos necessárias. Há 4 módulos que normalmente são usados para atividades de engenharia (Pine, 2019):

- **NumPy:** Permite a criação e manipulação de vetores e matrizes, além de incluir as funções matemáticas básicas e rotinas de álgebra linear;
- **SciPy:** Fornece rotinas numéricas e uma ampla gama de funções matemáticas, permitindo a resolução de sistemas de equações e equações diferenciais;
- **Matplotlib:** Permite a criação de gráficos estáticos em duas e três dimensões, sendo possível o uso de vetores do NumPy;
- **Pandas:** Fornece uma gama de ferramentas para a análise de dados, permitindo a importação de dados em diferentes formatos;

A linguagem Python, além disso, pode ser desenvolvida e executada no navegador por meio da plataforma Google Colab, ou Colaboratory, fornecendo uma forma fácil e rápida de compartilhar algoritmos implementados. Vale ressaltar que o código resultante é chamado notebook, correspondendo a um ambiente interativo que permite editar, adicionar, excluir e executar o código desenvolvido, além de ter suporte para conteúdo multimídia.

2.9.1 Frameworks para criação de sites

Para a criação de aplicativos web existem diversos frameworks disponíveis, que são conjuntos de módulos e códigos prontos que ajudam no desenvolvimento de aplicações. Na Tabela 6 estão elencados alguns dos frameworks que permitem a criação de sites e páginas utilizando somente a linguagem Python, ou com um conhecimento mínimo de outras linguagens e ferramentas.

Tabela 6 – Frameworks disponíveis para o desenvolvimento Web com Python

Framework	Descrição	Site oficial
Django	Framework gratuito e de código aberto, de alto nível, com flexibilidade na escala	https://www.djangoproject.com/
Flask	Framework para o desenvolvimento web, sendo adequado para pequenos projetos	https://flask.palletsprojects.com/en/stable/
Web2py	Framework criado para o desenvolvimento rápido e flexível de aplicações web	https://www.web2py.com/
Streamlit	Framework de código aberto voltado para cientistas de dados e Machine Learning	https://docs.streamlit.io
Dash	Framework de código aberto voltado para a criação de interfaces de visualização interativa	https://dash.plotly.com/

Fonte: elaborado pelo autor.

A escolha de qual framework depende dos conhecimentos e das preferências do desenvolvedor, pois muitas vezes uma mesma aplicação pode ser realizada em mais de um deles, com maior ou menor facilidade.

2.9.2 Hospedagem de sites

Após o desenvolvimento da aplicação web é necessário realizar o *deploy*, que consiste no processo de hospedagem do projeto em um servidor, tornando-o acessível para a comunidade. Existem diversas opções de plataformas que fornecem o serviço de hospedagem, neste trabalho buscou-se as alternativas que fornecem um plano gratuito. A Tabela 7 apresenta algumas das alternativas disponíveis, no momento em o projeto foi desenvolvido.

Tabela 7 – Plataformas disponíveis para hospedagem do aplicativo Web

Plataforma	Descrição	Site oficial
Railway	Fornecer um período de teste gratuito de 500 horas.	https://railway.com/
Render	Oferece um plano gratuito, com 500 minutos por mês e integração com o repositório GitHub.	https://render.com/
PythonAnywhere	Oferece um plano gratuito, com limitação no armazenamento	https://www.pythonanywhere.com/

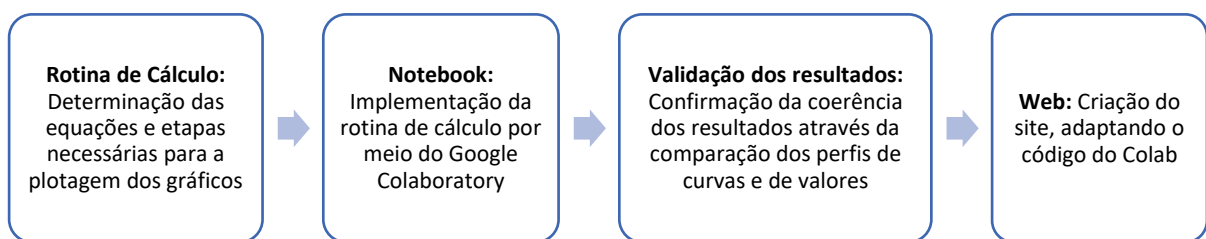
Fonte: elaborado pelo autor.

A escolha da plataforma de hospedagem depende do tipo de framework escolhido para o desenvolvimento da aplicação, podendo ser facilitado caso a plataforma forneça a opção de conexão direta com o GitHub, que é uma plataforma online que permite a criação de um repositório, um lugar para o armazenamento de códigos e arquivos, permitindo um histórico de revisão, o que facilita a manutenção e o controle de modificações.

3 METODOLOGIA

A metodologia adotada no desenvolvimento deste trabalho baseou-se em quatro grandes pontos centrais, que estão apresentados na Figura 9, em forma de um fluxograma, onde primeiro foi determinado a rotina de cálculo necessária, depois a implementação dele usando a linguagem Python, no Google Colab, após a validação dos resultados, seguiu-se para a aplicação web, onde o código foi adaptado utilizando um framework:

Figura 9 – Fluxograma de trabalho



Fonte: elaborado pelo autor.

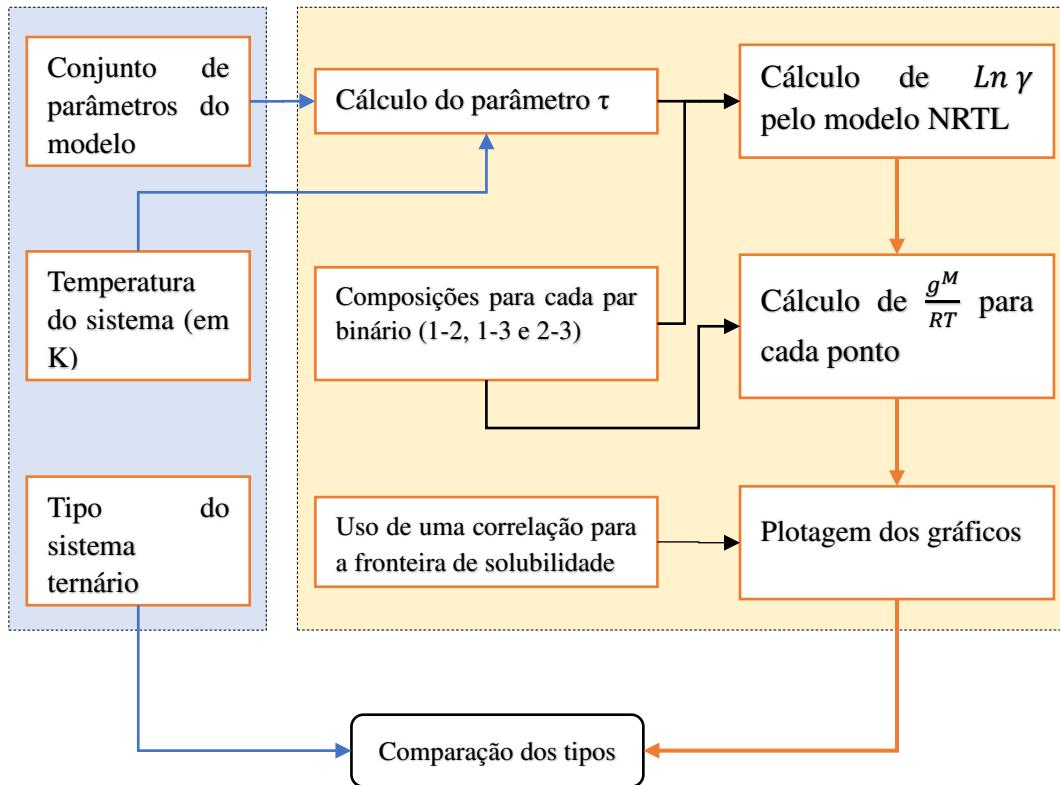
3.1 Rotina de cálculos

As equações para a determinação da Energia de Gibbs de um sistema é facilmente encontrado na literatura, e requer a obtenção dos coeficientes de atividade (como mostrado na Equação 21), que no caso, são obtidos utilizando-se o modelo NRTL (Equação 25).

A rotina de cálculo também foi desenvolvida baseando-se no software de GMcal_TieLinesLL (Labarta et al., 2023), de forma a obter uma ideia clara das etapas para obtenção das curvas de Energia de Gibbs, a partir de um set de parâmetros ajustáveis do modelo trabalhado.

Na Figura 10 o fluxograma adotado para obtenção das curvas de Energia de Gibbs dos pares binários (1-2, 1-3, 2-3) é apresentado. Com essas curvas é possível identificar o tipo de sistema, utilizando para isso o número de pares binários parcialmente miscíveis (PMBS). O fluxograma está dividido em duas partes: A primeira indicando a entrada de informações para os cálculos, e a segunda as etapas de cálculo realizados.

Figura 10 – Rotina de cálculo para as curvas de Energia de Gibbs

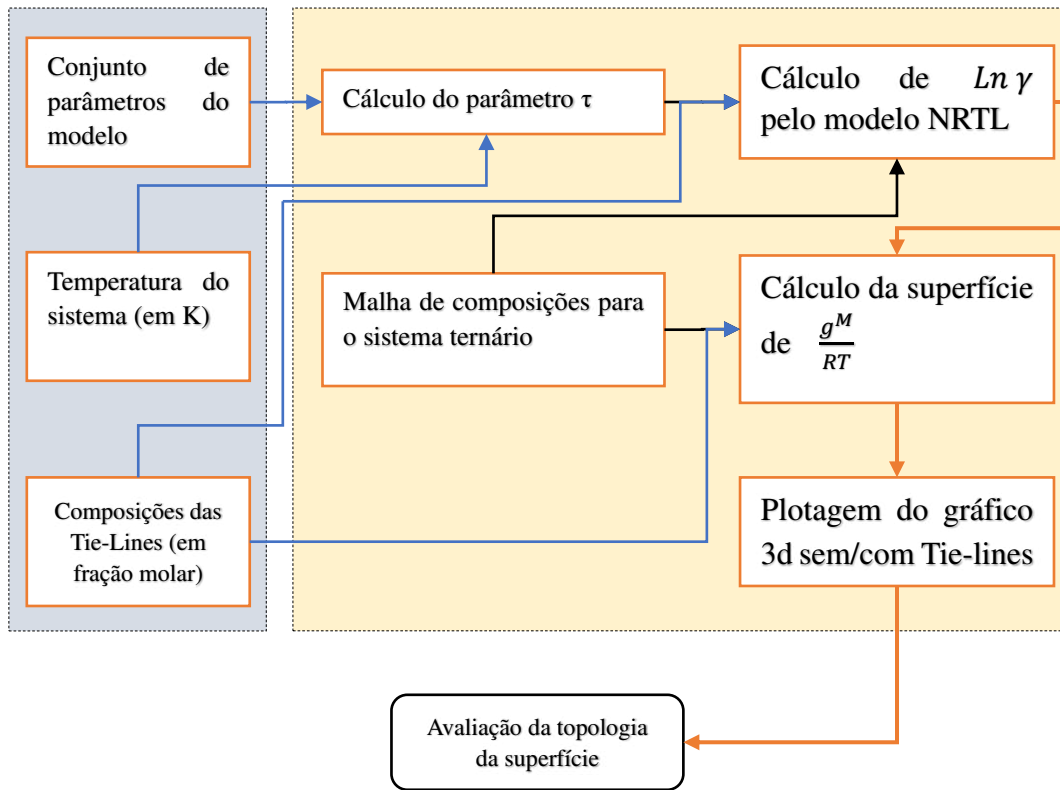


Fonte: elaborado pelo autor.

Ainda na Figura 10, é possível verificar o uso de uma correlação para a fronteira de solubilidade, essa correlação foi desenvolvida por Gomis et al. (2011), cujas equações estão na Tabela 3, que permite delimitar uma curva que separa as regiões homogêneas e heterogêneas da mistura dos pares binários.

De forma similar, a Figura 11 mostra o fluxograma com as etapas para a determinação da superfície de Energia de Gibbs, os cálculos são parecidos, a diferença central reside na aplicação das equações em uma malha 3D, considerando as composições dos 3 componentes do sistema ternário, e nas composições das tie-lines informadas pelo usuário.

Figura 11 – Rotina de cálculo para as superfícies de Energia de Gibbs



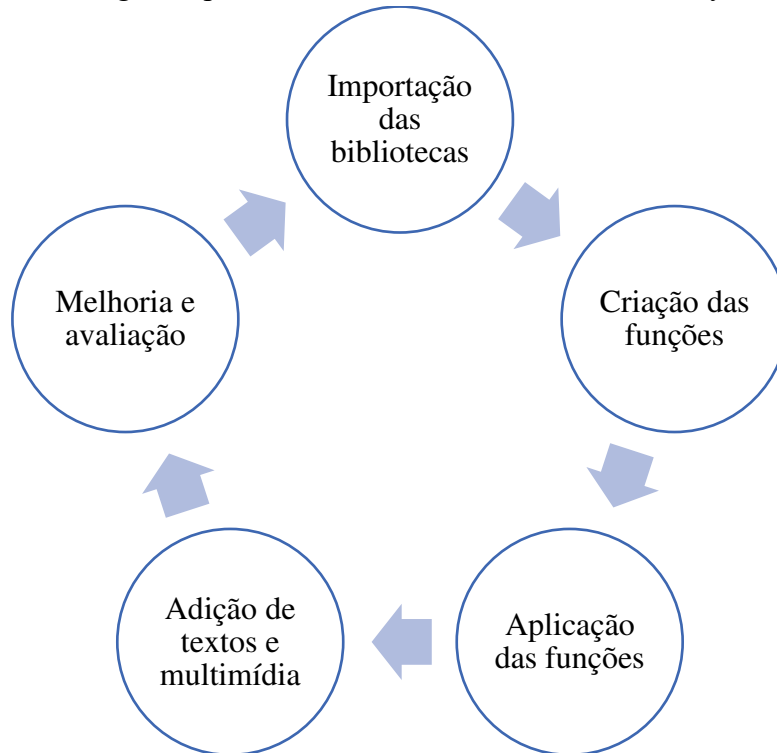
Fonte: elaborado pelo autor.

Tanto no Notebook Python, quanto do aplicativo web, foram desenvolvidos com as mesmas rotinas.

3.2 Notebook Python

O desenvolvimento do notebook Python, que implementa as rotinas de cálculo previstos, foi realizado utilizando-se os passos apresentados na Figura 12, nela há um processo contínuo, onde modificações nas bibliotecas e funções foram realizados sempre que uma oportunidade de melhoria foi identificada.

Figura 12 – Fluxograma para o desenvolvimento do Notebook Python



Fonte: elaborado pelo autor.

3.2.1 Bibliotecas

O primeiro passo consistiu em instalar as bibliotecas que seriam utilizadas ao longo do notebook, elas permitem importar para o ambiente de desenvolvimento funções úteis para o programa, evitando a necessidade de criá-las do zero. Inicialmente foram utilizadas 4 bibliotecas, como apresentadas na Tabela 8, que permitiram prosseguir para o desenvolvimento das funções.

Tabela 8 – Bibliotecas planejadas para a aplicação da rotina de cálculo

Nome da Biblioteca	Objetivo do uso
matplotlib.pyplot	Usado para a criação dos gráficos, não interativos.
numpy	Usado para a criação de vetores e matrizes, permitindo um cálculo mais rápido
time	Usado para medir o tempo que o programa demora em algumas funções, como para as superfícies 3d.

Fonte: elaborado pelo autor.

3.2.2 Funções

As funções planejadas, de forma a permitir a reutilização dos códigos, estão apresentadas na Tabela 9. As funções diminuem a quantidade de linhas e auxilia na compreensão e manutenção do código.

Tabela 9 – Funções planejadas para a aplicação da rotina de cálculo

Nome da Função	Descrição	Equação Usada
Modelo_NRTL	Calcula os coeficientes de atividade pelo modelo NRTL	25
Fracao_Molar	Transforma fração mássica em fração molar	-
DeltaG_Mistura	Calcula a energia livre de Gibbs da mistura	24
Fronteira_Tauij	Retorna o gráfico da fronteira da região Homogênea e Heterogênea	28
Grafico_Par_Binario	Retorna o gráfico da Energia de Gibbs do par binário	-
Malha_Superficie	Retorna a malha da Superfície para o gráfico de superfície do par binário	-
Eixo_Tie_lines	Retorna os eixos para o gráfico 3d das tie-lines experimentais	-
Grafico_Superficie	Retorna o gráfico da Energia de Gibbs do par binário	-

Fonte: elaborado pelo autor.

Sendo que algumas dessas funções são aplicadas em outras, ou seja, de uso interno, logo elas não serão utilizadas de forma direta nas aplicações de caso.

3.2.3 Aplicação

As funções são utilizadas de forma a fornecer um modo simples de se realizar a obtenção dos gráficos pretendidos, para isso, o notebook foi desenvolvido com uma seção com duas aplicações, onde os dois sistemas analisados por Marcilla et al. (2017) foram implementados.

A única diferença nos códigos de uma aplicação para a outra, diz respeito as composições mássicas das tie-lines, e dos valores para os parâmetros do modelo NRTL. Em uma aplicação é obtida 5 gráficos:

- 3 gráficos da Energia de Gibbs dos pares binários;
- 1 gráfico com a fronteira de solubilidade do par binário (utilizando a correlação dada pela Equação 20);
- 1 gráfico de superfície da Energia de Gibbs do sistema ternário.

3.2.4 Texto e multimídia

Após a implementação de toda a rotina de cálculo, acrescentou-se no notebook uma seção de teoria, onde os aspectos fundamentais do equilíbrio líquido-líquido e os objetivos do código são apresentados, além de uma seção com instruções de como utilizar o código.

Essa etapa ajuda a separar o código em seções e a obter um notebook mais claro e completo, dando uma introdução a teoria que forma a base do notebook, e apresentando as referências principais.

3.2.5 Melhorias e modificações

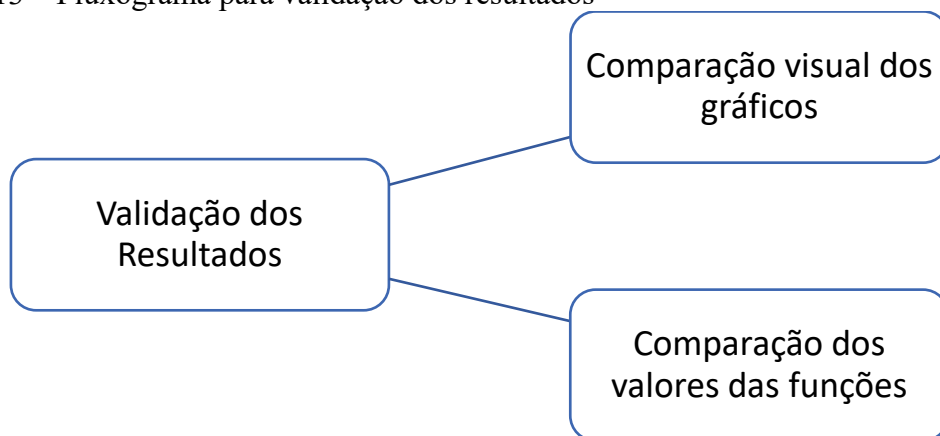
Ao longo do processo de desenvolvimento e análise da aplicação, modificações e melhorias são comuns, o que faz com que as bibliotecas e funções sejam adicionados, modificados ou excluídos. Dessa forma, as tabelas com as funções finais podem variar com aquelas que foram planejadas, e apresentadas na Tabela 09.

Além do código, a parte multimídia também sofreu modificações constantes, sendo simplificados e resumidos, de forma a tornar a compreensão do notebook cada vez mais clara e direta.

3.3 Validação dos resultados

Para a validação dos dados foi adotado duas etapas principais, como apresentadas na Figura 13:

Figura 13 – Fluxograma para validação dos resultados



Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos nessas etapas fornecem um indicativo da validade dos valores obtidos, e de possíveis erros na implementação do código. Vale ressaltar que as rotinas de cálculo são as mesmas no notebook e no aplicativo web, com diferenças apenas nas quantidades de pontos usadas para plotar os gráficos e da possibilidade de escolher a equação usada no cálculo do parâmetro τ .

3.3.1 Comparação Visual

Para a comparação visual das curvas de energia de Gibbs, dos sistemas binários, foi utilizado a ferramenta online PlotDigitizer, disponível em: <https://plotdigitizer.com/>, para adquirir os pontos dos gráficos fornecidos por Marcilla et al. (2017). No Apêndice B, apresenta-se uma figura que exibe algumas das curvas, cujos dados foram obtidos por meio da adição manual dos pontos na ferramenta.

Para os gráficos de superfície de energia, as comparações foram realizadas de forma visual, onde os gráficos de Marcilla et al. (2017) foram colocadas ao lado com aqueles obtidos nesse trabalho, com os ângulos de visualização semelhantes.

Nessa etapa é possível obter uma comparação qualitativa nos dois sistemas apresentados na Tabela 04.

3.3.2 Comparação dos valores

Dos termos para o cálculo da energia de Gibbs de mistura, Equação 24, o coeficiente de atividade é o mais complexo e suscetível a erros, tanto de truncamento quanto de implementação das funções. Dessa forma, o esforço realizado foi na validação dos resultados do modelo NRTL implementado na linguagem Python.

O Excel foi utilizado para implementar os cálculos do coeficiente de atividade, utilizando o suplemento XSEOS, e os cálculos do parâmetro τ , que possui 3 formas de calcular, a depender das unidades dos parâmetros ajustáveis, como mostrado na Tabela 01.

A diferença obtida, utilizando a Equação 31, para os valores de uma determinada variável (V), utiliza a diferença quadrática entre os valores, e fornece um indicativo da validade dos cálculos realizados pelo algoritmo implementado em Python.

$$Erro = (V^{Excel} - V^{Python})^2 \quad (31)$$

Para uma comparação fácil, é possível utilizar a diferença relativa, dada pela Equação 32, para saber o quão distante os valores obtidos do Python estão daqueles obtidos pelo Excel.

$$Erro \% = \frac{v^{Excel} - v^{Python}}{v^{Excel}} \cdot 100 \quad (32)$$

3.4 Aplicativo Web

Após a conclusão do notebook empreendeu-se esforços para o desenvolvimento de uma aplicação que forneça uma interface para o usuário, que não necessite de conhecimentos básicos de Python ou de qualquer outra linguagem de programação. Esforço esse, que resultou em um aplicativo online.

As etapas gerais no desenvolvimento dessa aplicação podem ser divididas em:

- Estudo e escolha do framework;
- Esboço inicial do aplicativo;
- Desenvolvimento das páginas;
- Inserção das tie-lines;
- Hospedagem;
- Melhorias e revisão.

3.4.1 *FrameWork*

Das opções analisadas para o desenvolvimento de uma interface web utilizando a linguagem Python, Tabela 6, foi escolhido o framework Dash, voltada para a criação de dashboards online, interativos e robustos, de forma simples e concisa, sem a necessidade de um conhecimento profundo em desenvolvimentos de sites.

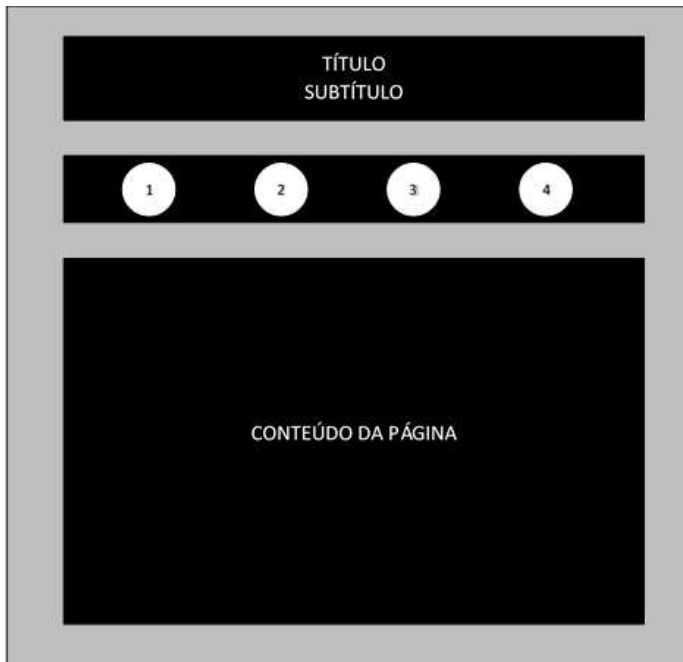
Essa escolha foi realizada observando aplicativos já desenvolvidos com esse framework e disponibilizados gratuitamente, o que ajudou a compreender as limitações e pontos fortes do Dash, além de apresentar documentação e tutoriais disponíveis gratuitamente.

3.4.2 *Esboço inicial*

Após a escolha do framework foi realizado um esboço inicial da aplicação, que teve como principal objetivo, guiar o desenvolvimento da aplicação em um caminho que simplifique a experiência do usuário.

Na Figura 14 é apresentado o layout que foi planejado para o aplicativo, nele há três áreas principais, destacadas em preto, uma para o título, outra para os botões de navegação e uma para o conteúdo da página. Ao clicar nos botões de navegações (1, 2, 3 e 4), o conteúdo deve ser atualizado.

Figura 14 – Esboço inicial da página Web



Fonte: elaborado pelo autor.

Dos botões de navegações apresentados na Figura 14, pode-se descrever:

1. Tela Inicial: Local onde temos a apresentação do aplicativo e as referências usadas;
2. Registro de dados: Página dedicada ao cadastro das informações do sistema, de forma a conseguir gerar os gráficos;
3. Resultados 2D: Página para os gráficos dos pares binários, apresentando a energia de Gibbs para os pares 1-2, 1-3 e 2-3;
4. Resultados 3D: Página para o gráfico de superfície.

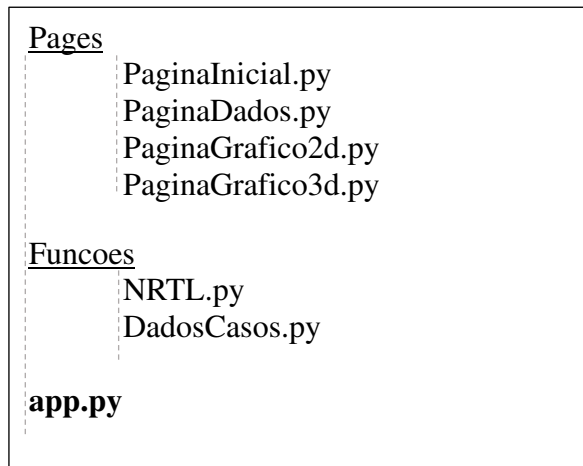
Esse esboço inicial guiou a organização geral do código Python.

3.4.3 Páginas web

As páginas foram criadas em arquivos separadas, o que ajudou na organização e visão geral do algoritmo, permitindo fazer modificações em páginas específicas de forma mais fácil. A organização dos arquivos na máquina local (antes de ser hospedado e publicado) foi realizado em pastas contendo diferentes arquivos Python (.py).

A Figura 15, apresenta configuração inicialmente planejada para o programa completo.

Figura 15 – Organização dos arquivos na máquina local



Fonte: elaborado pelo autor.

Ainda na Figura 15 destaca-se o arquivo central da aplicação, o “app.py”, que contém todas as *call-backs*, que são as chamadas das funções que dão interatividade e realizam os cálculos das entradas realizadas pelo usuário. Além dos arquivos das páginas individuais, e do arquivo central, existem dois arquivos, um contendo todas as funções de cálculo que serão usadas (NRTL.py), com as mesmas funções do notebook Python, e outro com os dados dos casos usados como teste.

O uso de pastas ajuda na organização dos arquivos e na manutenção do código, além de fornecer uma estrutura geral clara.

3.4.4 Tie-lines

Após a criação das páginas individuais e a verificação do funcionamento, é necessário analisar a forma de inserção das composições referentes às tie-lines, para permitir a plotagem do gráfico de superfície. Considerando um limite de 10 tie-lines, cada uma com 6 composições ($x_1^I, x_2^I, x_3^I, x_1^{II}, x_2^{II}, x_3^{II}$), seria necessário preencher 60 campos de composições. Esse processo representa um desafio, pois tornaria o uso da ferramenta enfadonho e demorado para o usuário.

Para contornar esse problema, a inserção referente as composições das tie-lines foi planejada para ser realizada através do upload de um arquivo de planilha eletrônica (Excel), que apresenta um amplo uso, tanto na indústria quanto nas universidades, ou através de um arquivo de texto, com dados separado com vírgula (.csv).

Os modelos desses arquivos são fornecidos através de links na página inicial do aplicativo.

3.4.5 Melhorias e modificações

De forma a realizar melhorias e modificações futuras, uma seção de contatos, contendo o endereço de e-mail do autor foi adicionado, permitindo aos usuários enviar sugestões e observações acerca das experiências com a aplicação.

Além dessa seção, no processo de desenvolvimento do aplicativo, modificações e melhorias foram realizadas através da comparação com layouts de outras aplicações e sites, como o GMcal_TieLinesLL (Labarta et al., 2023).

3.4.6 Hospedagem

A última etapa do desenvolvimento diz respeito ao *deploy* da aplicação, que tem como objetivo colocar ela online, onde todos os usuários podem acessar a aplicação de forma gratuita. Das alternativas presentes, Tabela 7, foi escolhido a plataforma Render para a hospedagem.

O procedimento adotado foi o *deploy* a partir do repositório do GitHub, onde os códigos estão hospedados, pois isso deve facilitar o processo de hospedagem.

4 RESULTADOS E ANÁLISE

Com a metodologia adotada foram obtidas duas ferramentas para a criação dos gráficos de energia de Gibbs, a partir dos parâmetros ajustáveis do modelo NRTL.

4.1 Google Colab

Foram desenvolvidos dois notebooks Python, um contendo todos os estudos de caso e textos de introdução, e outro mais simplificado, para os usuários que só desejam modificar as funções. A versão simplificada pode ser acessada a partir do notebook completo. O notebook fornece ao usuário acesso direto ao código e aos resultados, permitindo a personalização das funções e cálculos realizados.

O notebook completo pode ser acessado clicando em: [LTS - Energia de Gibbs de Parâmetros NRTL](#), ou por meio do QR Code, apresentado no Apêndice A. Na Figura 16, estão apresentados os índices do notebook completo e do simplificado. Vale destacar que esses índices são interativos, permitindo ao usuário navegar rapidamente pelas seções.

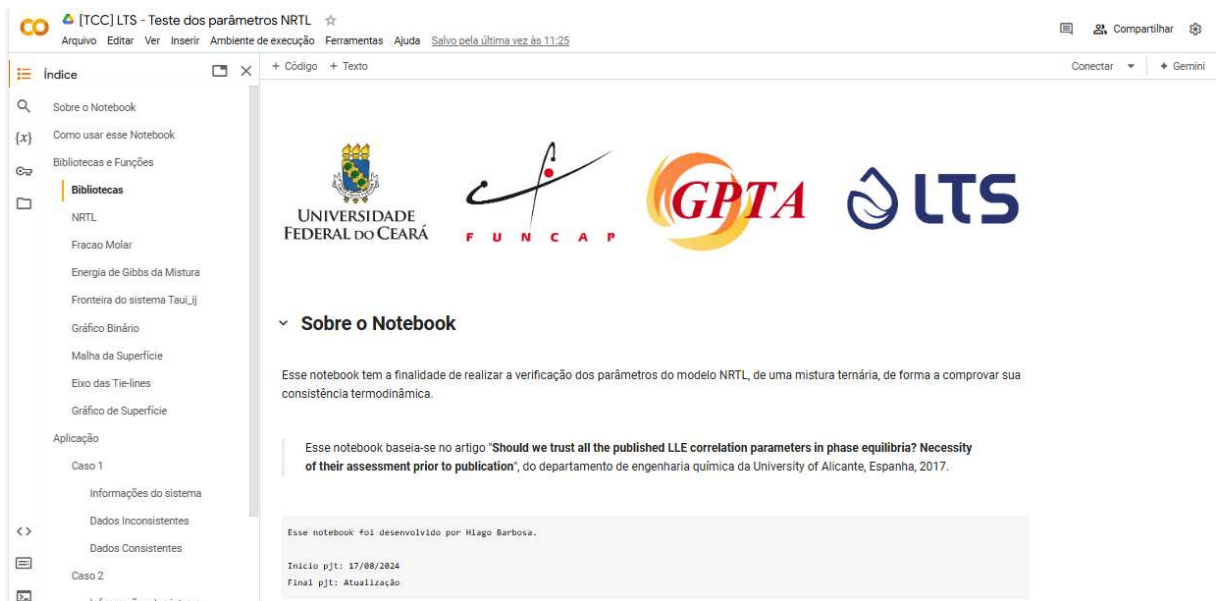
Figura 16 – Índice dos notebooks desenvolvidos no Google Colab

Notebook Completo	Notebook Simplificado
Sobre o Notebook	Sobre o Notebook
Introdução	Como usar esse Notebook
Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)	Versão reduzida
Classificação dos sistemas	Aplicativo Web
Modelo NRTL	Vídeo explicativo
Energia de Gibbs da mistura	Bibliotecas e Funções
Fronteira de solubilidade	Bibliotecas
Artigo Base	NRTL
Como usar esse Notebook	Fração Molar
Versão reduzida	Energia de Gibbs da Mistura
Aplicativo Web	Fronteira do sistema τ_{ij}
Vídeo explicativo	Gráfico Binário
Bibliotecas e Funções	Comparação Gráfico Binário
Bibliotecas	Malha da Superfície
NRTL	Eixo das Tie-lines
Fração Molar	Gráfico de Superfície
Energia de Gibbs da Mistura	Aplicação
Fronteira do sistema τ_{ij}	Dados do sistema
Gráfico Binário	Aplicando
Comparação Gráfico Binário	Resultados
Malha da Superfície	Referências
Eixo das Tie-lines	
Gráfico de Superfície	
Aplicação	
Caso 1	
Informações do sistema	
Dados Inconsistentes	
Dados Consistentes	
Caso 2	
Informações do sistema	
Dados Inconsistentes	
Comparação dos gráficos binários	
Gráficos Marcilla et al. (2017)	
Caso 1 - Inconsistente	
Caso 1 - Consistente	
Caso 2 - Inconsistente	
Referências	

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 17, pode-se ver a imagem do notebook no google Colab, assim que se acessa o link de compartilhamento. O Visual do notebook (tema, tamanho da fonte, numeração e layout) pode ser personalizado pelo usuário, na guia Ferramentas > Configurações, de acordo com suas preferências, na imagem abaixo aparece um print da página, com o índice a esquerda e o código com textos a esquerda.

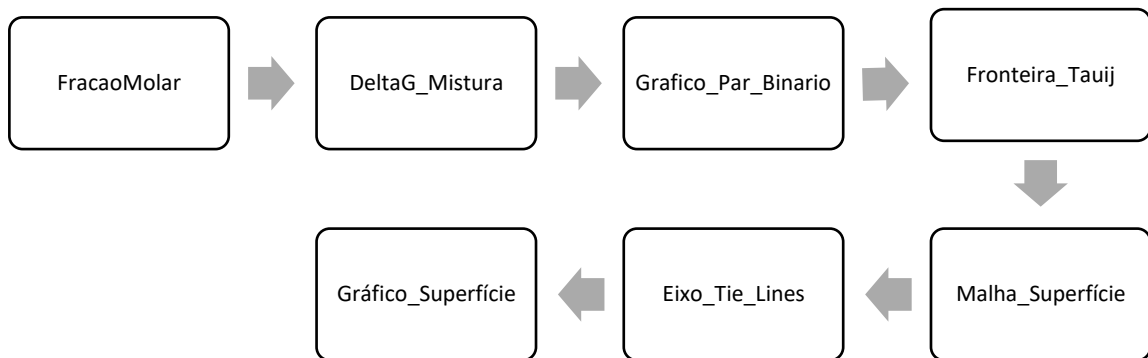
Figura 17 – Notebook Python desenvolvido no Google Colab



Fonte: elaborado pelo autor.

Todas as 8 funções planejadas, apresentadas na Tabela 09, foram implementadas, de forma a realizar os cálculos, seguindo a ordem apresentada na Figura 18. Essa ordem foi seguida na implementação dos estudos de caso, após as definições das informações do sistema.

Figura 18 – Fluxograma de aplicação das funções Python, para obtenção dos gráficos

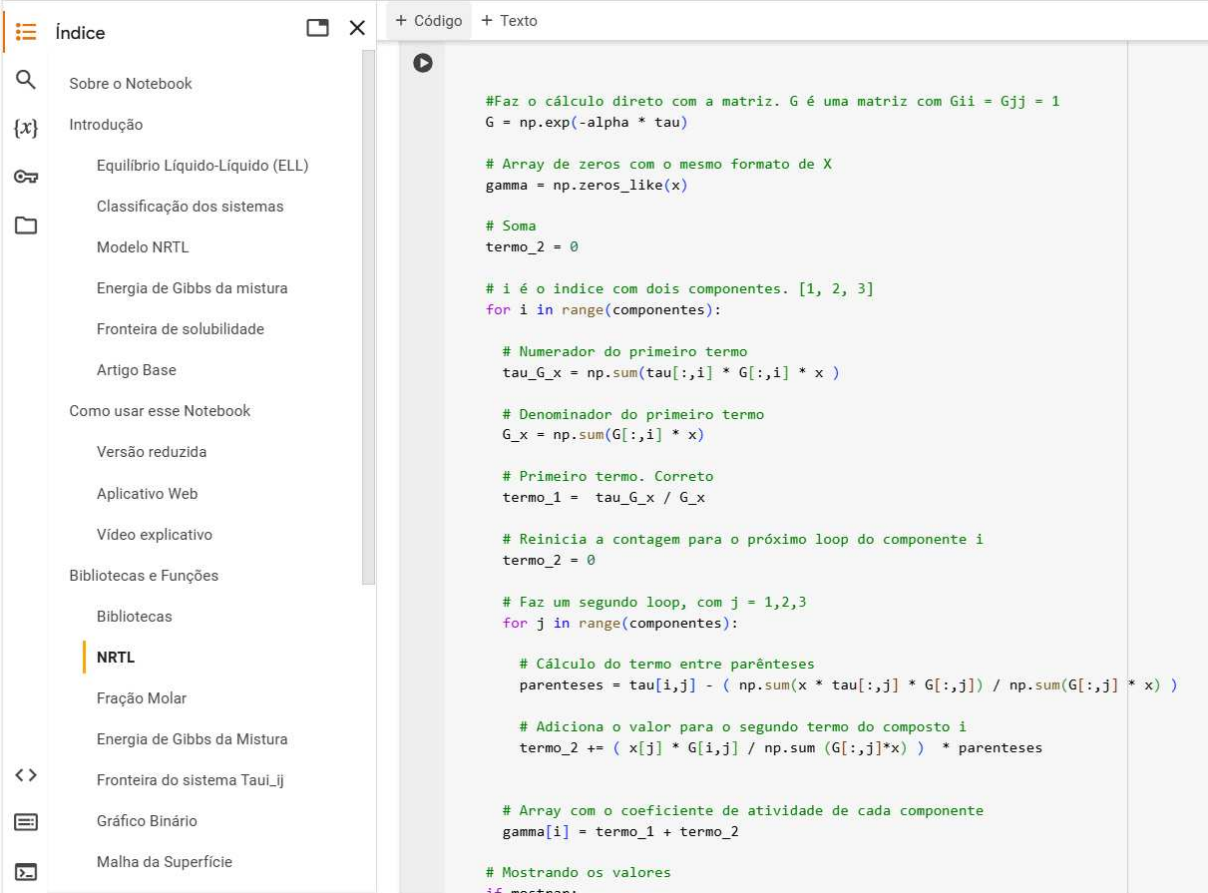


Fonte: elaborado pelo autor.

Vale ressaltar que a função que calcula os coeficientes de atividade (Modelo_NRTL) é usada internamente, dentro de outras funções, não sendo preciso sua aplicação direta pelo usuário.

Na Figura 19 apresenta-se parte do código de implementação do modelo NRTL, que tem sua implementação facilitada ao utilizar a biblioteca Numpy, que possibilita realizar os cálculos de forma matricial, ou seja, os valores dos coeficientes de atividade (na variável gamma) são retornados na forma de um vetor com o formato: [GammaX1, GammaX2, Gammax3].

Figura 19 – Implementação do modelo NRTL na linguagem Python



```

# Faz o cálculo direto com a matriz. G é uma matriz com Gii = Gjj = 1
G = np.exp(-alpha * tau)

# Array de zeros com o mesmo formato de X
gamma = np.zeros_like(x)

# Soma
termo_2 = 0

# i é o índice com dois componentes. [1, 2, 3]
for i in range(componentes):

    # Numerador do primeiro termo
    tau_G_x = np.sum(tau[:,i] * G[:,i] * x)

    # Denominador do primeiro termo
    G_x = np.sum(G[:,i] * x)

    # Primeiro termo. Correto
    termo_1 = tau_G_x / G_x

    # Reinicia a contagem para o próximo loop do componente i
    termo_2 = 0

    # Faz um segundo loop, com j = 1,2,3
    for j in range(componentes):

        # Cálculo do termo entre parênteses
        parenteses = tau[i,j] - ( np.sum(x * tau[:,j] * G[:,j]) / np.sum(G[:,j] * x) )

        # Adiciona o valor para o segundo termo do composto i
        termo_2 += ( x[j] * G[i,j] / np.sum(G[:,j]*x) ) * parenteses

    # Array com o coeficiente de atividade de cada componente
    gamma[i] = termo_1 + termo_2

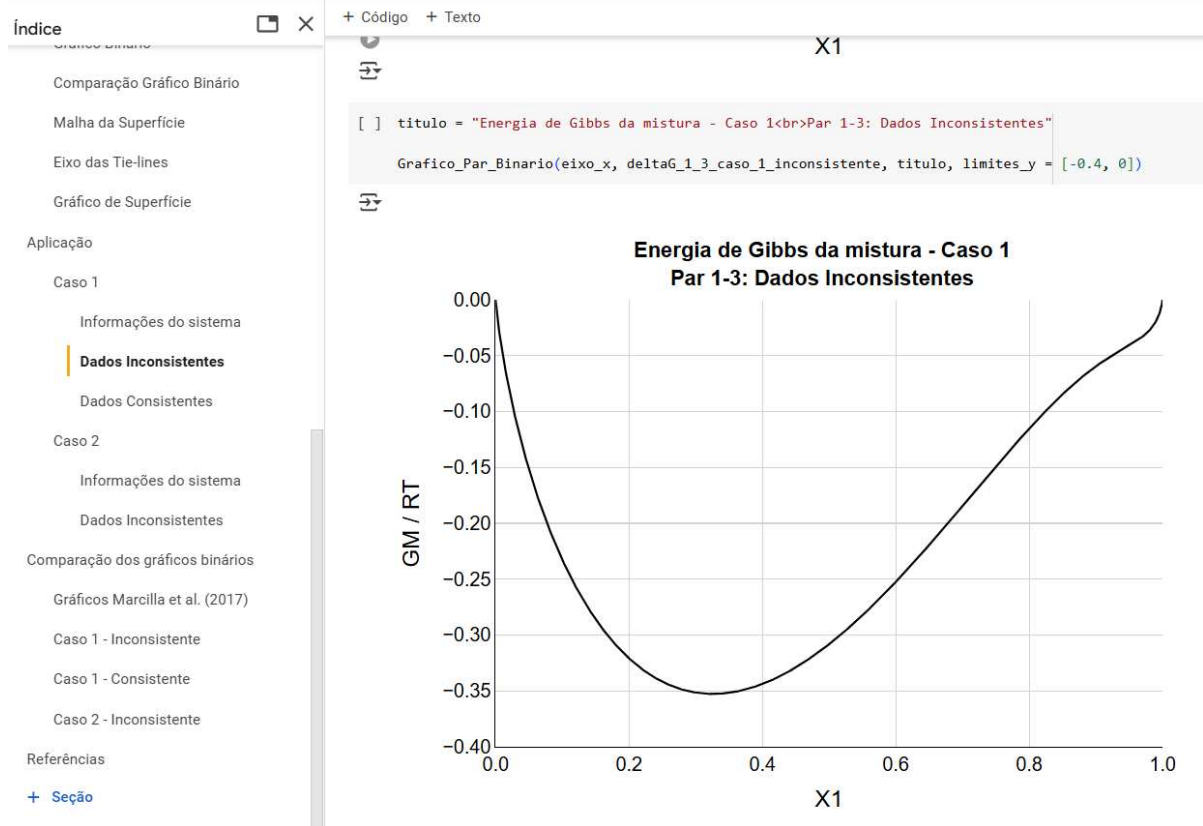
# Mostrando os valores
if mostrar:

```

Fonte: elaborado pelo autor.

Os gráficos gerados são interativos, e foram aplicados em dois estudos de caso, com os dados apresentados na Figura 07. Para gerar os gráficos, após realizar todos os cálculos, é chamado uma das funções de gráfico, como apresentado na Figura 20, para o sistema 1, apresentado na Tabela 4, com o subsistema formado pelo composto 1 e o 2.

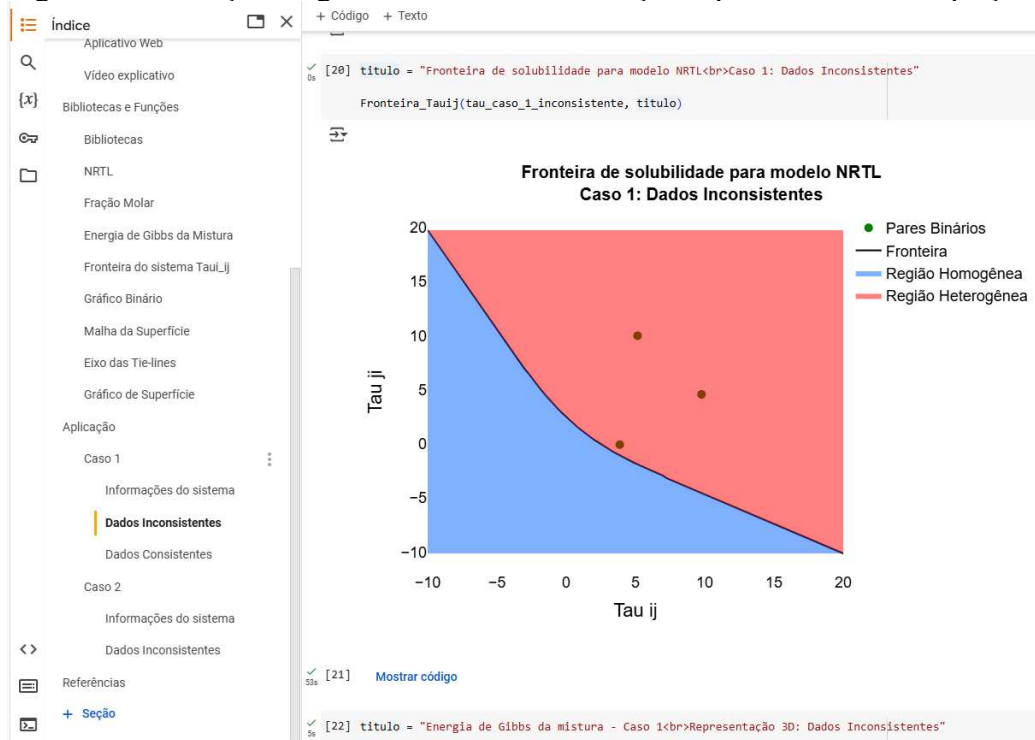
Figura 20 – Geração do gráfico para o par binário 1-3, a partir da linguagem Python



Fonte: elaborado pelo autor.

Além dos gráficos para os subsistemas, formado pelos pares 1-2, 1-3 e 2-3, usa-se a correlação dos parâmetros τ_{ij} , desenvolvida por Gomis et al. (2011), e apresentada na Tabela 3. A Figura 21, apresenta a aplicação da função para a geração do gráfico usando essa correlação, e que indica a solubilidade dos pares de compostos.

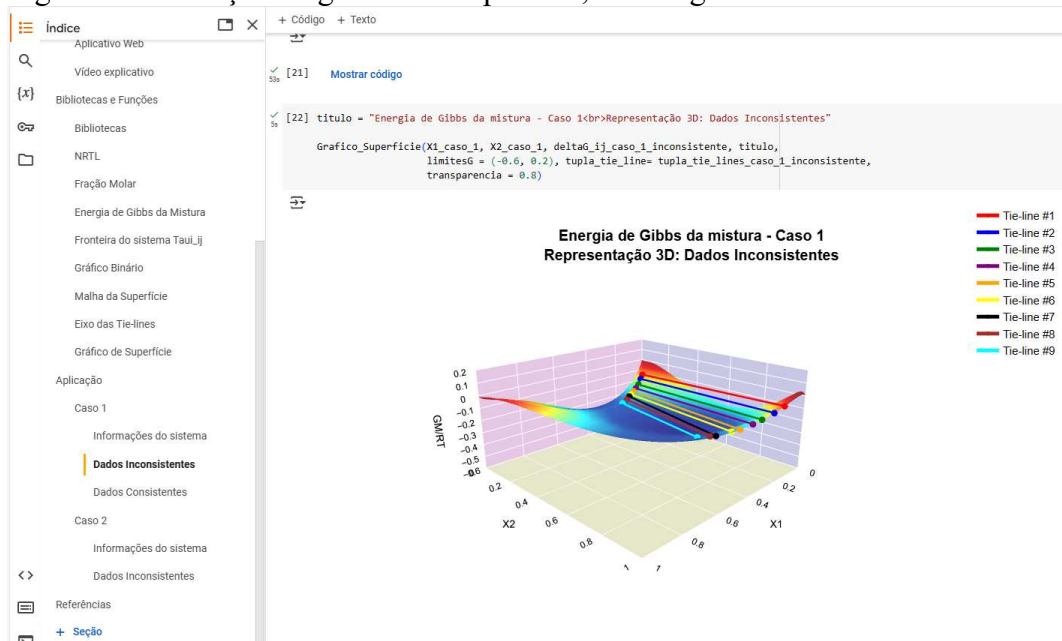
Figura 21 – Geração do gráfico usando as correlações apresentadas nas Equações 23



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 22, a geração do gráfico de superfície, da energia de Gibbs, é realizada ao chamar a função “Grafico_Superficie”), essa função recebe como parâmetros, a transparência da curva (valores de 0, totalmente transparente, até 1, totalmente opaco), os valores máximos nos eixos, e os valores das tie-lines, em fração molar.

Figura 22 – Geração do gráfico de superfície, da energia de Gibbs de mistura

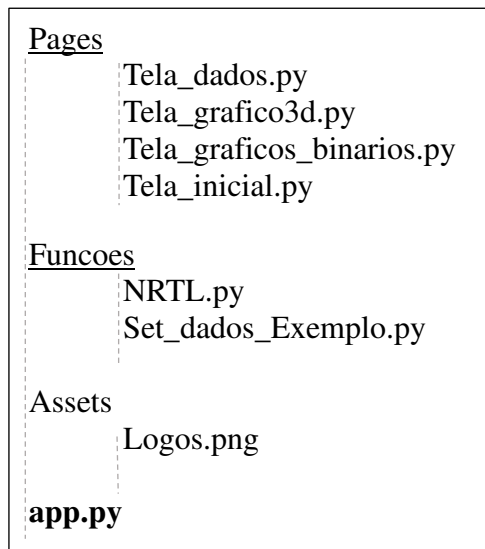


Fonte: elaborado pelo autor.

4.2 Aplicação Web

A aplicação web teve seu desenvolvimento como estabelecido inicialmente na metodologia, contudo, foi necessário adicionar uma pasta adicional para as imagens, como mostrado na Figura 23, que mostra a disposições dos arquivos no repositório online, do GitHub.

Figura 23 – Organização dos arquivos no repositório online



Fonte: elaborado pelo autor.

A ferramenta pode ser acessada por meio do seguinte endereço eletrônico: <https://avaliacaonrtl.onrender.com/>, ou por meio do QR Code, apresentado no Apêndice A. Seu primeiro *deploy* aconteceu, no dia 26 de novembro de 2024, na plataforma Render.

Na Figura 24 está apresentada a tela inicial da aplicação que foi desenvolvido conforme o layout da Figura 14. Inicialmente o usuário tem acesso a duas páginas (Inicial e Registro de dados), sendo que as outras duas páginas (Curvas de Gm e Superfície Gm/RT) são habilitadas quando o usuário entra com dados válidos.

Na tela inicial o usuário tem acesso a três sessões, que tratam sobre a apresentação da ferramenta, como usar ela e as informações de contato, além disso, existem links que fornecem acesso ao Google Colab, a ferramenta GMCAL TieLinesLL, (Labarta et al., 2023), e o vídeo de uso da ferramenta.

Figura 24 – Tela Inicial da aplicação web

Gráficos de energia livre de Gibbs para sistemas ternários em Equilíbrio Líquido-Líquido
Cálculos a partir dos parâmetros ajustáveis do modelo NRTL

Inicial Registro de dados Curvas de Gm Superfície Gm/RT

Sumário

- [Introdução](#)
- [Como Usar?](#)
- [Sobre](#)

Introdução

Essa aplicação WEB visa fornecer uma ferramenta online que permita obter os gráficos de energia de Gibbs para sistemas ternários, em Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL), de forma a permitir o usuário a ter uma ideia da consistência termodinâmica dos parâmetros binários do modelo Non-random Two-Liquid (NRTL).

Junto com esse aplicativo, também está disponível a aplicação utilizando a plataforma Google Colaboratory, como uma alternativa para aqueles usuários que desejam visualizar a rotina cálculos e realizar a personalização de alguma função ou etapa do algoritmo. Basta acessar o notebook com uma conta Google através do link: [Colab – Energia de Gibbs dos parâmetros NRTL](#).

Os trabalhos de A. Marçilla, et. al. foram tomados como base na elaboração das aplicações (Web e Colab), sendo o aplicativo fornecido por ele (Uma interface gráfica elaborada usando Matlab) mais completo e abrangente do que as aplicações aqui fornecidas, permitindo a análise termodinâmica de forma analítica. O software GMcal_TieLinesLL está disponível em: [GMcal_TieLinesLL: Graphical User Interface \(GUI\) for the Topological Analysis of Calculated GM Surfaces and Curves, including Tie-Lines, Hessian Matrix, Spinodal Curve, Plait Point Location, etc. for Binary and Ternary Liquid-Liquid Equilibrium \(LL\) Data](#).

Como usar?

Para a geração dos gráficos de energia de Gibbs, a partir de um set de parâmetros do modelo NRTL, usando essa aplicação web, siga os seguintes passos:

1. Inserção dos dados (Parâmetros Binários, Nomes, Tielines) na aba 'Registro de dados', atentando-se para o uso de ponto (.) invés de vírgula (,);
2. Cadastro de dados no botão 'Cadastrar valores' (Com isso as abas para os gráficos dos pares binários e 3d ficaram disponíveis);
3. Navegação através das abas, para a geração dos dados;
4. Interação com os gráficos pode ser realizado com o mouse ou através dos botões (sendo possível a ocultação das tie-lines clicando na legenda).

Está disponível um vídeo tutorial, onde é mostrado os passos de uso desse aplicativo. Acesse: [Tutorial You Tube](#)

Sobre a aplicação

Essa aplicação foi desenvolvida pelo Laboratório de Termodinâmica e Processos de Separação (LTS), do Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada (GPTA), da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Os trabalhos associados com essa aplicação web e com o notebook python resultaram em um Trabalho de Conclusão de Curso, no departamento de Engenharia Química, onde as equações, base teórica e resultados

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 25 a tela de registro de dados é mostrada, ela permite ao usuário registrar o set de dados, além de selecionar aspectos da ferramenta, como adição de tie-lines e escolher o número de pontos na malha 3d (que afeta a quantidade de cálculos realizados). As sessões de inserção de dados são expansíveis, ou seja, o usuário pode ocultar as partes, como mostrado na parte inferior da Figura 25, o que facilita o uso.

Figura 25 – Tela de registro de dados, expandido em cima, e oculto abaixo.

The figure displays two screenshots of a web application interface for Gibbs free energy calculations. The interface is titled "Gráficos de energia livre de Gibbs para sistemas ternários em Equilíbrio Líquido-Líquido" and "Cálculos a partir dos parâmetros ajustáveis do modelo NRTL".

Top Screenshot (Expanded View):

- Navigation:** "Inicial" (highlighted in green), "Registro de dados", "Curvas de Gm", "Superfície Gm/RT".
- Instructions:** "Entre com o set de informações do sistema, ou escolha um dos registrados. Esses dados são usados para gerar a análise da consistência termodinâmica dos parâmetros do modelo de energia de gibbs em excesso."
- Form Fields:**
 - "Escolha o set de dados:" dropdown menu (set to "Personalizado").
 - "Deseja adicionar as Tie-lines?" with radio buttons for "Adicionar" and "Não Adicionar".
 - "Número de pontos da Malha 3d" slider (range 50 to 250, set to 160).
 - Informações Gerais do sistema:**
 - Text: "Informações gerais a respeito do sistema trabalhado. Entre com os nomes dos componentes em ordem, e com a temperatura trabalhada."
 - Table:

	Valor	Unidade
Temperatura	298.15	K
 - Table:

	Composto 1	Composto 2	Composto 3
Nome			
Massa Molar (g/mol)			
 - Parâmetros de Interação Binários:**
 - Unidade:
 - Aij: J/mol
 - Aij: K
 - Aij: Adimensional | Bij: K

Bottom Screenshot (Collapsed View):

- Navigation:** "Inicial" (highlighted in green), "Registro de dados", "Curvas de Gm", "Superfície Gm/RT".
- Form Fields:**
 - "Escolha o set de dados:" dropdown menu (set to "Personalizado").
 - "Deseja adicionar as Tie-lines?" with radio buttons for "Adicionar" and "Não Adicionar".
 - "Número de pontos da Malha 3d" slider (range 50 to 250, set to 160).
 - Collapsible list:
 - Informações Gerais do sistema
 - Parâmetros de Interação Binários
 - Parâmetros de Não Aleatoriedade
 - Tie-Lines
 - "Cadastrar valores" button.

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 26, também está apresentado a tela de registro de dados, mas com um set padrão selecionado. Ao ser selecionado determinado set, ocorre a inserção automática dos dados, que não são editáveis ao usuário. Os valores de cada um dos casos são aqueles apresentados na Figura 07.

Figura 26 – Tela de Registro de dados, com o caso 1 selecionado.

Entre com o set de informações do sistema, ou escolha um dos registrados. Esses dados são usados para gerar a análise da consistência termodinâmica dos parâmetros do modelo de energia de gibbs em excesso.

Escolha o set de dados:

Caso 1: Inconsistente

Personalizado

Caso 1: Consistente

Caso 2: Inconsistente

Caso 2: Consistente

Deseja adicionar as Tie-lines?

Adicionar

Não Adicionar

Número de pontos da Malha 3d

50 80 120 160 200 250

	Valor	Unidade
Temperatura	298.15	K

	Composto 1	Composto 2	Composto 3
Nome	Benzeno	Ciclohexano	DMSO
Massa Molar (g/mol)	78.11	84.16	78.14

Parâmetros de Interação Binários

Unidade:

Aij: J/mol

Aij: K

Aij: Adimensional | Bij: K

Fonte: elaborado pelo autor.

Uma vez selecionadas ou inseridos os dados, o usuário deve clicar no botão “Cadastrar valores”, será mostrado na tela um dos dois resultados possíveis. Na parte superior da Figura 27 está a tela exibida para quando os dados inseridos forem corretos, não apresentando letras ou vírgulas em campos numéricos, nessa tela as tabelas de valores obtidos são exibidas e ocorre a habilitação das outras telas, além de ser exibido o botão de download de um arquivo csv, com os valores calculados.

Na parte inferior da Figura 27, é apresentada na tela uma mensagem ao usuário, indicando que algum dos valores inseridos estão incorretos. A mensagem orienta o usuário a revisar os campos e verificar se utilizou vírgula (,), em vez de ponto final (.).

Figura 27 – Tela de Registro de dados com resultados válidos e inválidos

Entre com o set de informações do sistema, ou escolha um dos registrados. Esses dados são usados para gerar a análise da consistência termodinâmica dos parâmetros do modelo de energia de gibbs em excesso.

Escolha o set de dados: Personalizado

Deseja adicionar as Tie-lines? Adicionar Não Adicionar

Número de pontos da Malha 3d: 50 80 120 160 200 250

Informações Gerais do sistema

Parâmetros de Interação Binários

Parâmetros de Não Aleatoriedade

Tie-Lines

Cadastrar valores

Os botões para os gráficos estão LIBERADOS !!

A, ij [J/mol]	Benzeno	Ciclohexano	DMSO
Benzeno	0.0	12763.4	9587.29
Ciclohexano	24786.4	0.0	24220.8
DMSO	-168.807	11347.3	0.0

Tau, ij [Adimensional]	Benzeno	Ciclohexano	DMSO
Benzeno	0.0	5.15	3.87
Ciclohexano	10.00	0.0	9.77

Gráficos de energia livre de Gibbs para sistemas ternários em Equilíbrio Líquido-Líquido
Cálculos a partir dos parâmetros ajustáveis do modelo NRTL

Entre com o set de informações do sistema, ou escolha um dos registrados. Esses dados são usados para gerar a análise da consistência termodinâmica dos parâmetros do modelo de energia de gibbs em excesso.

Escolha o set de dados: Personalizado

Deseja adicionar as Tie-lines? Adicionar Não Adicionar

Número de pontos da Malha 3d: 50 80 120 160 200 250

Informações Gerais do sistema

Parâmetros de Interação Binários

Parâmetros de Não Aleatoriedade

Tie-Lines

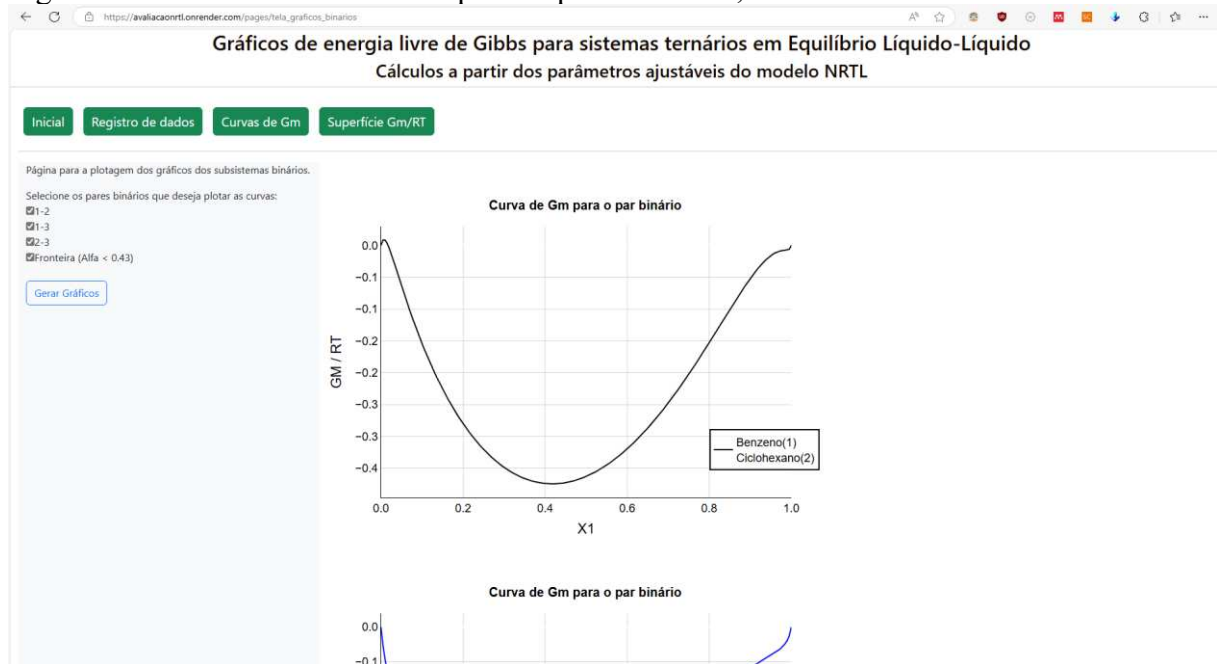
Cadastrar valores

Erro, alguma das entradas inseridas está errada, verifique se não esqueceu de trocar Vírgula por Ponto final (1,20 -> 1.20), ou se possui algum espaço em branco entre os número (1, 20 -> 1.2).

Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 28 apresenta as curvas para os pares binários, além da fronteira de solubilidade, calculada com as equações da Tabela 3. Nessa tela o usuário pode selecionar quais os gráficos que deseja plotar. superfície da energia de Gibbs, nela o usuário tem a opção de selecionar a opacidade, os limites do eixo z (de energia) e o título do gráfico. Para gerar o gráfico o usuário deve apertar o botão “Gerar Gráfico”.

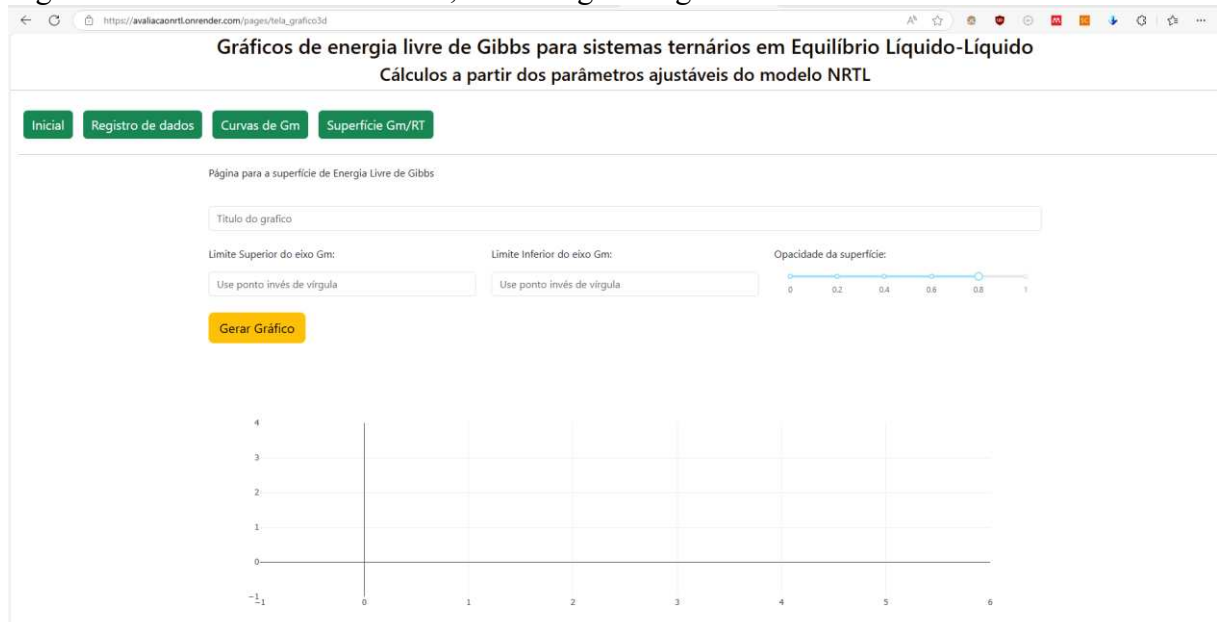
Figura 28 – Tela de Curvas de Gm para os pares binários, caso 1 inconsistente



Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 29 apresenta a tela inicial, onde a superfície da energia de Gibbs pode ser mostrada, nela o usuário tem a opção de selecionar a opacidade, os limites do eixo z (de energia) e o título do gráfico. Para gerar o gráfico o usuário deve apertar o botão “Gerar Gráfico”.

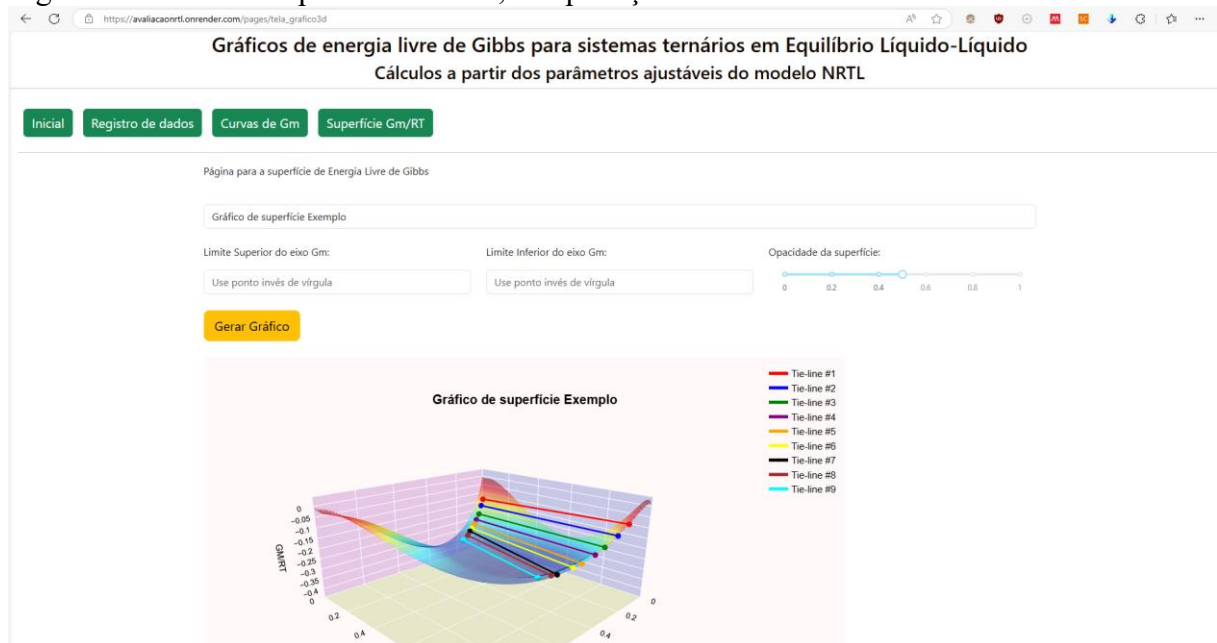
Figura 29 – Tela de Curvas de Gm, antes de gerar o gráfico.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 30 é mostrada a mesma tela da Figura 29, mas com o gráfico gerado. Caso o usuário entre com alguma informação incorreta para os eixos, os valores serão ignorados e não serão aplicados.

Figura 30 – Tela de Superfície Gm/RT, da aplicação web



Fonte: elaborado pelo autor.

4.3 Comparação Visual: Gráficos obtidos

Na validação dos resultados comparou-se os gráficos obtidos pelas ferramentas desenvolvidas com aqueles apresentados por Marcilla et al. (2017), para os dois sistemas apresentados na Tabela 4.

No Anexo A estão apresentados os gráficos fornecidos por Marcilla et al. (2017), para o sistema 1, com parâmetros inconsistente e consistente, e para o sistema 2, com parâmetros inconsistentes. Os gráficos foram utilizados na ferramenta PlotDigitizer, de forma a obter os pontos, de forma a sobrepor com os gráficos obtidos em Python.

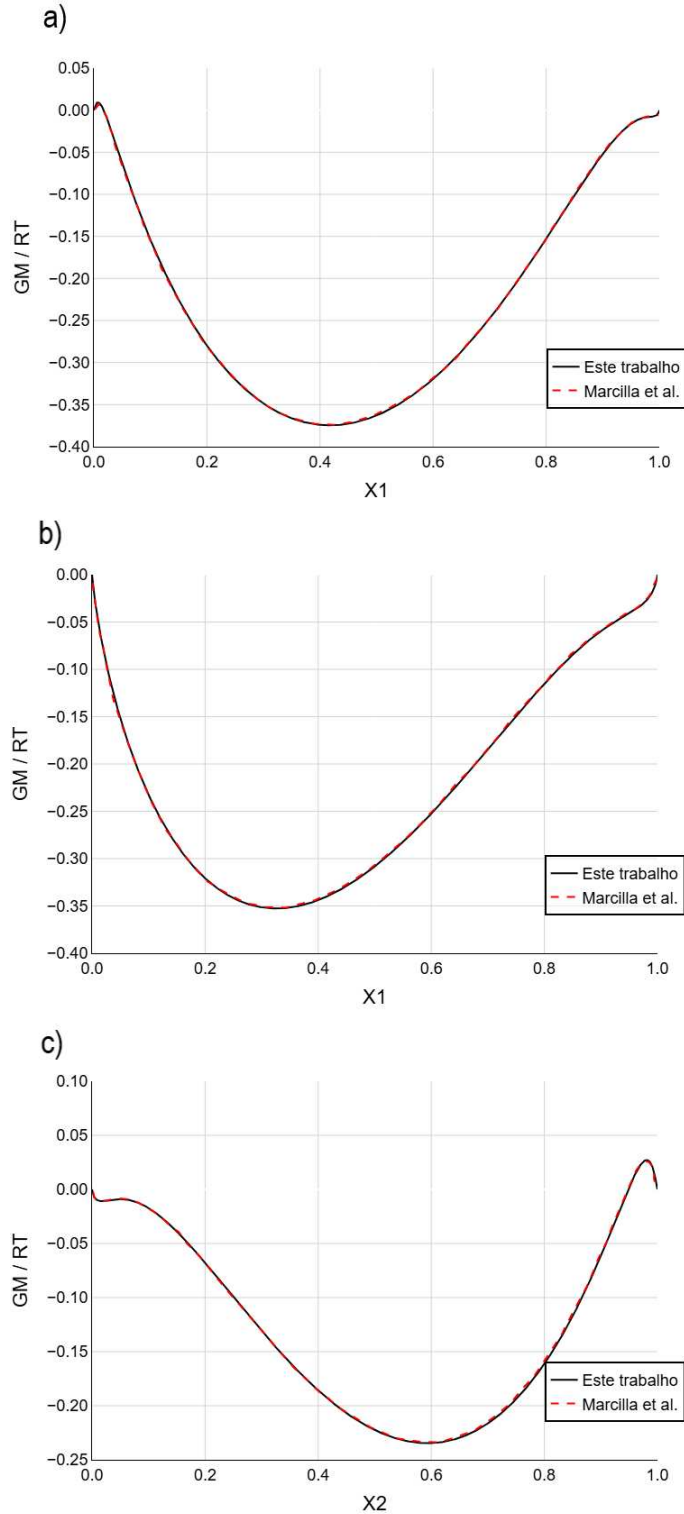
4.3.1 Caso 1: Set de parâmetros inconsistentes

O caso 1 é formado por: Benzeno (1), Ciclohexano (2) e DMSO (3), e com os valores dos parâmetros binários dado pela Figura 7. O Gráfico 01 apresenta as curvas de energia de Gibbs para os pares binários, onde as curvas em vermelho são aqueles obtidos no ajuste manual dos gráficos de Marcilla et al. (2017), pela ferramenta PlotDigitizer.

No Gráfico 1 é apresentado diferentes pares binários, a saber: itens (a) 1-2 (Benzeno e Ciclohexano); (b) 1-3 (Benzeno e DMSO); e (c) 2-3 (Ciclohexano e DMSO). Percebe-se que

todas as curvas analisadas se comportam de forma semelhante, o que indica que o algoritmo implementado obteve valores coerentes para a energia de Gibbs.

Gráfico 1 – Comparação de resultados do caso 1 com parâmetros inconsistentes para os pares binários 1-2, 1-3 e 2-3

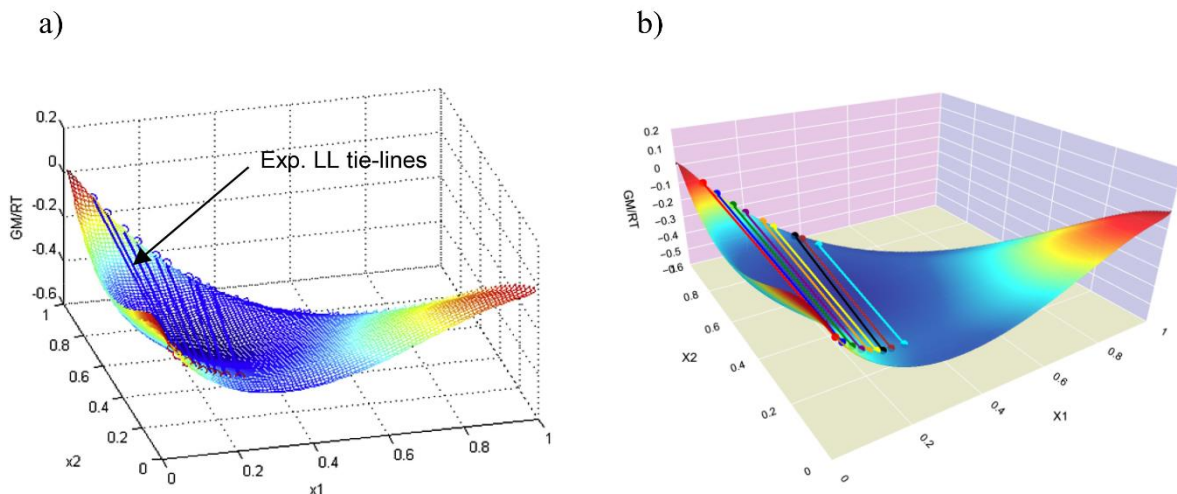


Fonte: Adaptado de Marcilla et al. (2017).

Ainda no Gráfico 1 é possível verificar que todas as curvas possuem mais de um ponto de mínimo, o que indica a separação de fases, correspondendo assim, a um sistema ternário do tipo 3, contudo, o sistema deveria ser do tipo 1, levando a concluir que os parâmetros utilizados fornecem resultados inconsistentes.

Mesmo com dificuldades associadas com o ângulo de visão, é possível verificar que a superfície de energia de Gibbs, Gráfico 2, obtido pelo Python, item (b), é semelhante ao gráfico de referência, item (a), indicando o correto cálculo dos valores de energia pelo Python.

Gráfico 2 – Comparação das superfícies de Gibbs e dos pontos de tie-lines para o caso 1 com parâmetros inconsistentes.



Fonte: Adaptado de Marcilla et al. (2017).

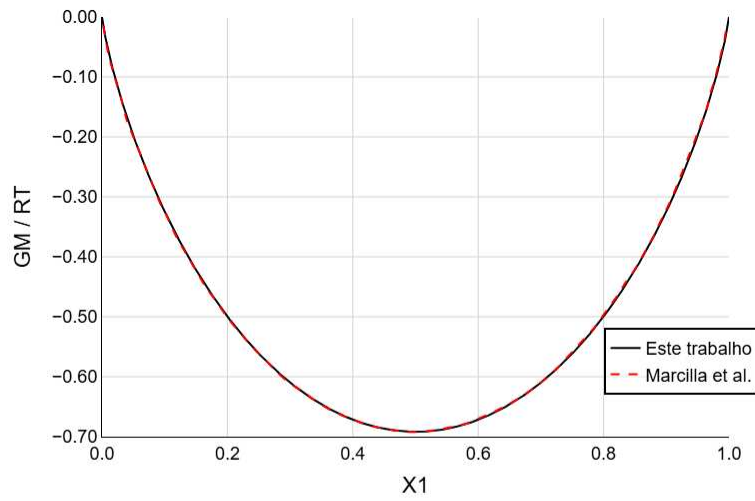
É possível constatar incoerências relacionadas a superfície de energia de Gibbs apresentadas no Gráfico 2, onde os pontos de tie-lines estão em regiões que não são de mínima energia do sistema, indicando que a superfície obtida não corresponde com aquela associada aos pontos experimentais.

4.3.2 Caso 1: Set de parâmetros consistentes

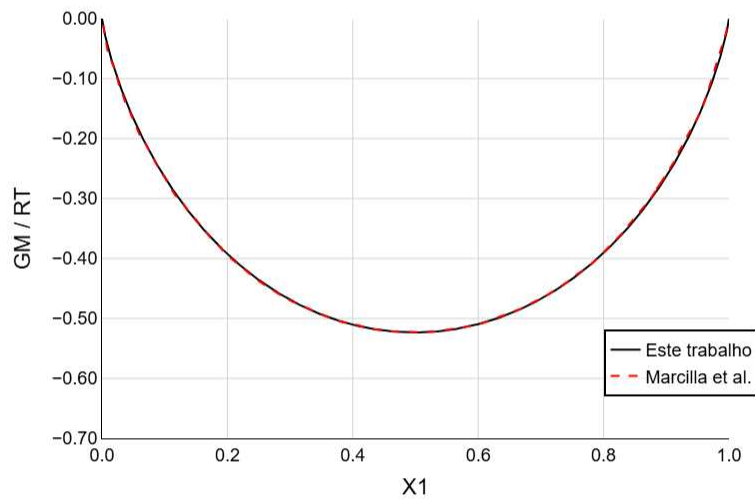
No Gráfico 3 são apresentados os resultados para o sistema 1 com parâmetros consistentes, onde os itens (a), (b), e (c), indicam respectivamente, os pares binários 1-2 (Benzeno e Ciclohexano), 1-3 (Benzeno e DMSO), e 2-3 (Ciclohexano e DMSO). De forma similar ao Gráfico 1, a curva em vermelho foi obtida pela ferramenta PlotDigitizer, e é possível verificar similaridade entre as curvas, indicando o correto cálculo dos valores de energia pelo algoritmo Python.

Gráfico 3 – Comparação de resultados do caso 1 com parâmetros consistentes para os pares binários 1-2, 1-3 e 2-3

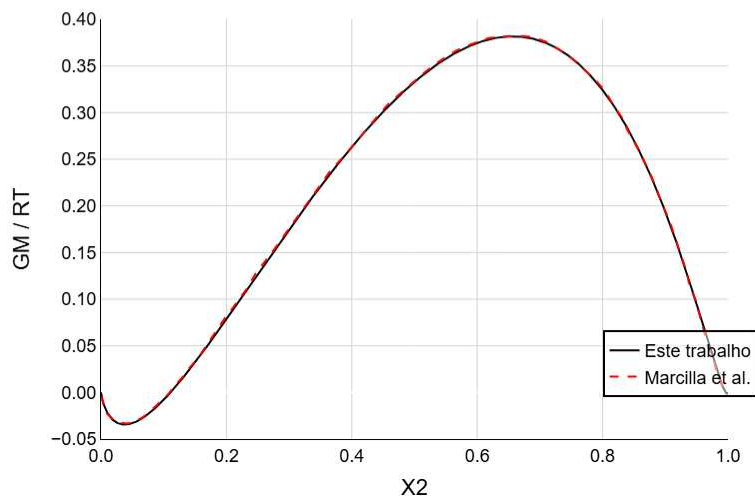
a)



b)



c)

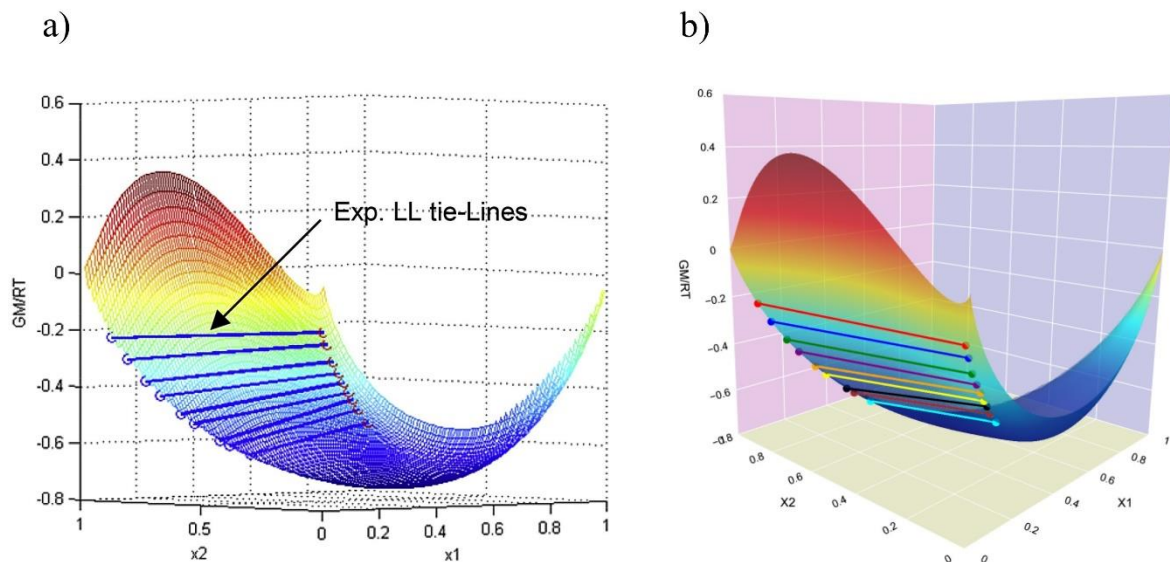


Fonte: Adaptado de Marcilla et al. (2017).

Ainda no Gráfico 3 é possível verificar a existência de apenas o par binário o par 2-3 (Ciclohexano e DMSO) é parcialmente miscível, item (c), por apresentar mais de um ponto de mínimo. Dessa forma, os parâmetros indicam que o sistema é do tipo 1, com o par 2-3 parcialmente miscível, o que é coerente com os dados experimentais.

O gráfico de superfície de energia de Gibbs, para o set de parâmetros consistentes, obtido pelo Python foi semelhante ao disponibilizado por Marcilla et al. (2017), indicando a correta implementação dos cálculos.

Gráfico 4 – Comparação das superfícies de Gibbs e dos pontos de tie-lines para o caso 1 com parâmetros consistentes.



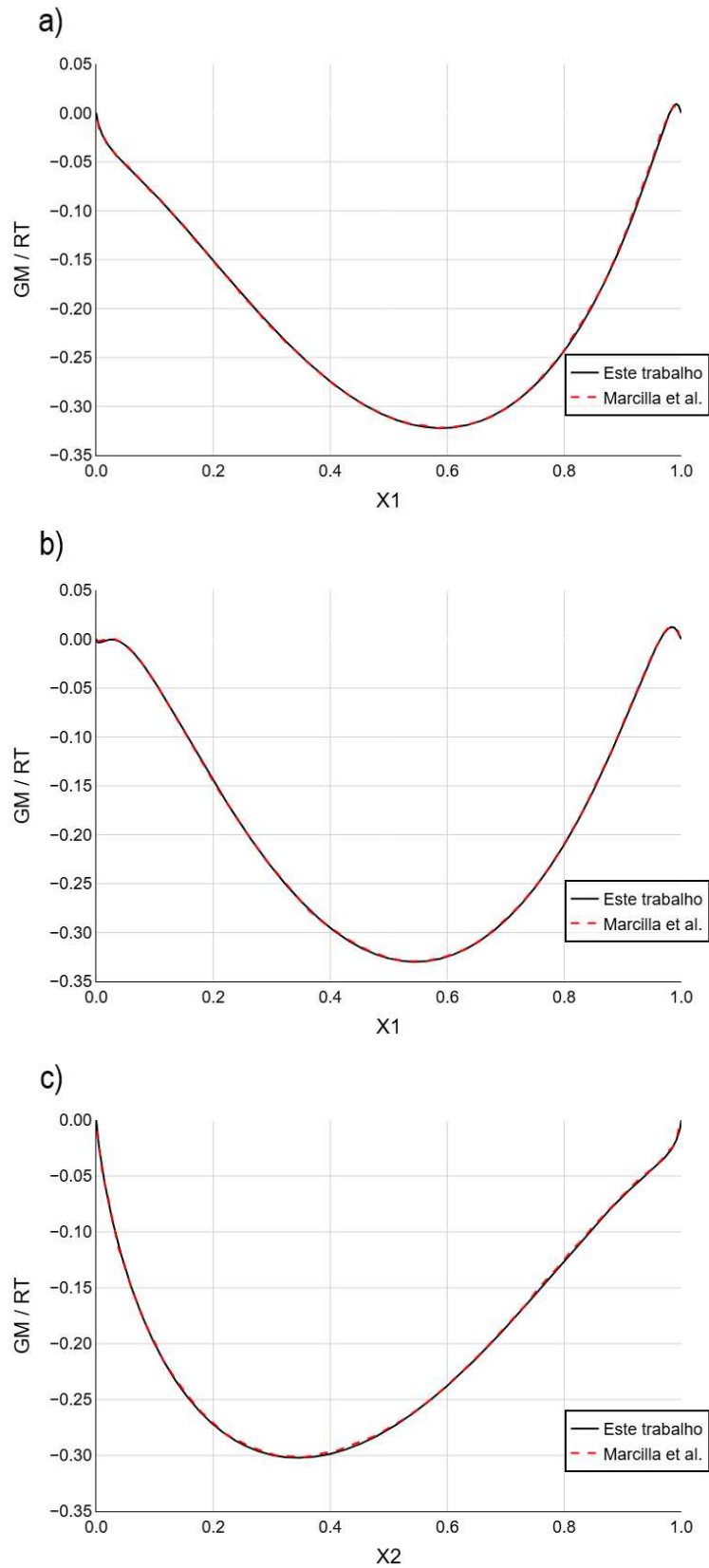
Fonte: Adaptado de Marcilla et al. (2017).

Analisando o Gráfico 4 é possível observar que o conjunto de parâmetros utilizados gerou uma superfície de energia onde os pontos das tie-lines correspondem às regiões de menores energia, o que está de acordo com os princípios de estabilidade termodinâmica.

4.3.3 Caso 2: Set de parâmetros inconsistentes

No Gráfico 5 são apresentados os resultados para o sistema 2 com parâmetros inconsistentes, onde diferentes pares binários são indicados, a saber: (a) 1-2 (n-hexano e Benzeno); (b) 1-3 (n-hexano e Sulfolano); e (c) 2-3 (Benzeno e Sulfolano). De forma similar ao sistema 1, a curva em vermelho foi obtida pela ferramenta PlotDigitizer, e é possível verificar similaridade entre as curvas, indicando o correto cálculo dos valores de energia pelo algoritmo Python.

Gráfico 5 – Comparação de resultados do caso 2 com parâmetros inconsistentes para os pares binários 1-2, 1-3 e 2-3

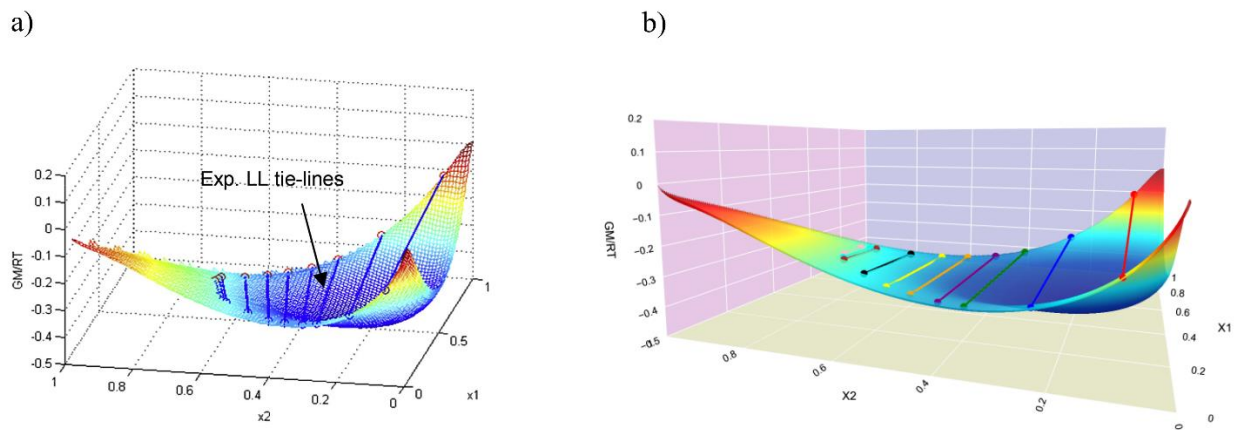


Fonte: Adaptado de Marcilla et al. (2017).

Ainda no Gráfico 5 é possível constatar que todos os pares binários são parcialmente imiscíveis, pois apresenta mais de um mínimo de energia. Dessa forma, o conjunto de parâmetros usados indicam um sistema ternário do tipo 3, o que é inconsistente, somente o par 1-3 (n-hexano e Sulfolano) é parcialmente miscível.

O Gráfico 6 apresenta comparação das superfícies de energia de Gibbs obtidas para o sistema 2. Mesmo com a dificuldade em obter um ângulo de visão semelhante ao do gráfico de referência, item (a), percebe-se uma semelhança entre a forma da superfície obtida em Python, item (b).

Gráfico 6 – Comparação das superfícies de Gibbs e dos pontos de tie-lines para o caso 2 com parâmetros inconsistentes.



Fonte: Adaptado de Marcilla et al. (2017).

As superfícies de energia apresentadas no Gráfico 6 são semelhantes, e indicam uma inconsistência nos valores de energia, pois os pontos das tie-lines não estão em pontos de mínimo, o que indica, que não seriam os pontos mais estáveis.

Com as formas dos gráficos semelhantes, é importante verificar se os cálculos implementados para os coeficientes de atividade, utilizando o modelo NRTL, estão corretos, pois são os termos mais complexos da Equação 24.

4.4 Comparação dos valores

Para a comparação analítica dos resultados, dos cálculos dos coeficientes de atividade do algoritmo implementado no Python com aqueles obtidos no Excel, por meio do suplemento XSEOS (Castier, 2008). Para utilizar o suplemento é necessário fazer uma conversão nas unidades dos parâmetros, na Tabela 10 temos os parâmetros do caso 1, inconsistentes, convertidos, utilizados no XSEOS.

Tabela 10 – Parâmetros utilizados no cálculo realizado pelo XSEOS.

Temperatura	298,15 K
Constante dos gases (R)	1,987 Cal/(mol K)
Conversão	4,184 J/Cal

Parâmetros Binários		
Alfa	0	0,4248
	0,4248	0
Aij (Cal / mol)	0	3050,5258
	5924,0918	0

Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 11 apresenta os coeficientes de atividades calculadas utilizando os parâmetros dado pela Tabela 10. Os valores obtidos em ambos os métodos são similares, não ocorrendo nenhum valor visivelmente discrepante.

Tabela 11 – Valores dos coeficientes de atividade calculados pelo XSEOS e Python, e diferenças percentuais.

Composições		NRTL pelo XSEOS		NRTL pelo Python		Diferença %	
X1	X2	Ln γ_1	Ln γ_2	Ln γ_1	Ln γ_2	Ln γ_1	Ln γ_2
0	1	10,5775	0,0000	10,5771	0,0000	0,00415%	-
0,05	0,95	1,0272	0,0886	1,0273	0,0886	0,01494%	0,00678%
0,1	0,9	0,6936	0,1130	0,6936	0,1130	0,01011%	0,01078%
0,15	0,85	0,6117	0,1243	0,6118	0,1243	0,00769%	0,01236%
0,2	0,8	0,5759	0,1317	0,5760	0,1317	0,00647%	0,01321%
0,25	0,75	0,5538	0,1381	0,5538	0,1381	0,00574%	0,01374%
0,3	0,7	0,5364	0,1447	0,5364	0,1447	0,00522%	0,01409%
0,35	0,65	0,5205	0,1524	0,5205	0,1524	0,00481%	0,01433%
0,4	0,6	0,5046	0,1619	0,5046	0,1620	0,00443%	0,01447%
0,45	0,55	0,4877	0,1745	0,4877	0,1745	0,00405%	0,01453%
0,5	0,5	0,4691	0,1914	0,4691	0,1914	0,00365%	0,01450%
0,55	0,45	0,4482	0,2146	0,4482	0,2146	0,00321%	0,01435%
0,6	0,4	0,4242	0,2471	0,4242	0,2472	0,00269%	0,01407%
0,65	0,35	0,3963	0,2939	0,3963	0,2939	0,00209%	0,01363%
0,7	0,3	0,3633	0,3629	0,3633	0,3629	0,00135%	0,01297%
0,75	0,25	0,3236	0,4682	0,3236	0,4682	0,00043%	0,01205%
0,8	0,2	0,2754	0,6361	0,2754	0,6362	0,00078%	0,01078%
0,85	0,15	0,2160	0,9202	0,2160	0,9203	0,00241%	0,00903%
0,9	0,1	0,1431	1,4425	0,1430	1,4426	0,00476%	0,00651%
0,95	0,05	0,0589	2,5287	0,0589	2,5288	0,00844%	0,00263%
1	0	0,0000	5,2922	0,0000	5,2919	-	0,00417%

Fonte: elaborado pelo autor.

Ainda ao analisar Tabela 11, na coluna que apresenta as diferenças percentuais calculadas pela Equação 32, é possível perceber que o algoritmo implementado em Python calculou de forma satisfatória os coeficientes de atividade, obtendo valores com erro menores que 0,015%. Assim, é possível confirmar que os valores calculados para a energia de Gibbs, Equação 24, estão corretas no algoritmo implementado.

5 MELHORIAS

Das possíveis melhorias e aperfeiçoamentos que podem ser realizadas nas duas ferramentas, destacam-se:

- Aplicação de outros modelos termodinâmicos na rotina de cálculo;
- Desenvolvimento de uma versão em língua inglês, permitindo um uso mais amplo;
- Otimização dos códigos utilizado, diminuindo o tempo para plotagem dos gráficos;
- Adição de procedimentos analíticos para análise das curvas e superfícies de energia de Gibbs;
- Fornecer as curvas de energia de Gibbs associadas com cada tie-lines, de forma a facilitar a identificação de inconsistências.

6 CONCLUSÃO

As ferramentas que foram desenvolvidas na linguagem Python conseguiram realizar a plotagem dos gráficos de energia de Gibbs de forma coerente e fornecem uma forma fácil e rápida de realizar uma avaliação qualitativa dos parâmetros ajustáveis do modelo NRTL, com desvios menores que 0,015% nos cálculos dos coeficientes de atividade, ao se comparar com os valores dados pelo XSEOS.

O notebook, desenvolvido na plataforma Google Colab, está disponível para acesso de forma gratuita, pelo link: [LTS - Energia de Gibbs de Parâmetros NRTL](#). Sendo uma alternativa para usuários que desejem realizar a edição das funções implementadas e personalização da rotina de cálculo.

O aplicativo web está disponível em: <https://avaliacaonrtl.onrender.com/>, e oferece ao usuário uma forma prática de realizar a geração dos gráficos, além de fornecer a opção de download dos valores calculados. Dessa forma, as ferramentas desenvolvidas fornecem uma alternativa atraente para uma avaliação inicial dos parâmetros do modelo NRTL, em um sistema ternário de equilíbrio líquido-líquido.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, R. S. DE S. **Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas envolvendo Líquidos Iônicos com Modelos de Composição Local/Contribuição de Grupo e Estruturas Moleculares Determinadas via Química Quântica**. Tese de Doutorado—Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2009.
- ALI, S. H. et al. Extraction of aromatics from naphtha reformato using propylene carbonate. **Fluid Phase Equilibria**, v. 214, n. 1, p. 25–38, 1 nov. 2003.
- CASTIER, M. XSEOS—an Open Software for Chemical Engineering Thermodynamics. **Vol. 42 No. 2 : Spring**, 2008.
- CASTIER, M.; AMER, M. M. XSEOS: An evolving tool for teaching chemical engineering thermodynamics. **Education for Chemical Engineers**, v. 6, n. 2, p. e62–e70, 1 abr. 2011.
- CRUZ, J.-L.; RENON, H. **A New Thermodynamic Binary Electrolyte Solutions Nonideality in the Whole Range of Concentrations** *AIChE Journal*. [s.l: s.n.].
- DEL MAR OLAYA, M. et al. **Computing Liquid-Liquid Phase Equilibria: An Exercise for Understanding the Nature of False Solutions and How to Avoid Them**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/234768493>>.
- GOMIS, A. M. et al. **G E Models and Algorithms for Condensed Phase Equilibrium Data Regression in Ternary Systems: Limitations and Proposals** *The Open Thermodynamics Journal*. [s.l: s.n.].
- HEIDEMANN, R. A.; MANDHANE, J. M. Some properties of the NRTL equation in correlating liquid-liquid equilibrium data. **Chemical Engineering Science**, v. 28, n. 5, p. 1213–1221, 1 maio 1973.
- KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**. Tradução: Márcio J. E. de M. Cardoso; Tradução: Oswaldo E. Barcia; Tradução: R. J. Martins. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- LABARTA, J. A.; CABALLERO, J. A.; MARCILLA, A. F. Liquid-Liquid Equilibrium Data Correlation: Predicting a robust and consistent set of initial NRTL parameters. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 52, p. 3459–3464, 1 jan. 2023.
- LEROY, L. M. J. **Evaporador para uma usina de reprocessamento de 200 kgU/dia pelo processo PUREX**. Dissertação—Belo Horizonte: Instituto de Pesquisas Radioativas/IPR, 1975.
- LI, L. et al. Liquid-liquid phase equilibrium measurements, thermodynamic modelling and quantum chemical analysis for the separation of pyridine-water azeotropic systems. **Journal of Molecular Liquids**, v. 405, p. 125060, 1 jul. 2024.
- MARCILLA, A. et al. **Methods for improving models for condensed phase equilibrium calculations**. *Fluid Phase Equilibria*, v. 296, n. 1, p. 15–24, set. 2010.
- MARCILLA, A.; REYES-LABARTA, J. A.; OLAYA, M. M. **Should we trust all the published LLE correlation parameters in phase equilibria? Necessity of their assessment**

prior to publication. Fluid Phase Equilibria, v. 433, p. 243–252, 15 fev. 2017.

MGUNI, N. G. et al. **Distribution and selectivity of Thiophene in ternary mixtures of {n-octane/n-hexadecane + Thiophene + acetonitrile / DMF} at 308.15K and atmospheric pressure.** Fluid Phase Equilibria, v. 592, p. 114317, 1 maio 2025.

MOREIRA, L. C. et al. **Liquid-Liquid Equilibrium for 2-Methylfuran (Biofuel) + Alcohols + Water Systems: Experiments and Thermodynamic Modeling.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 63, n. 32, p. 14417–14429, 14 ago. 2024.

OLAYA, M. M. et al. **Modelling liquid-liquid equilibria for island type ternary systems.** Fluid Phase Equilibria, v. 265, n. 1–2, p. 184–191, 25 mar. 2008.

PINE, D. J. **Introduction to Python for Science and Engineering.** [s.l.: s.n.].

PINHEIRO, R. S. **Estudo da extração líquido-líquido para o processo de purificação de biodiesel metílico.** Dissertação—Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2013.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. DE. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.** Third ed. New Jersey: Prentice-Hall Inc, 1999.

R. K. SINNOTT. **Coulson & Richardson's Chemical Engineering Design.** Fourth ed. [s.l.] Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. v. 6

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. **Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures.** [s.l.: s.n.].

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics.** Third ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 1999.

SANTIAGO, R. S. DE. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e sulfolano.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005.

SANTOS, G. R. DOS. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas eletrolíticos aquosos.** Dissertação—Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1999.

SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. **Indústrias de processos químicos.** 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1997.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** Tradução: E. M. Queiroz; Tradução: F. L. P. Pessoa. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

STRAGEVITCH, L.; D'AVILA, S. G. **Application of a Generalised Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, 1997.

SUN, C. et al. **Comparative study on ionic liquids and deep eutectic solvents in the separation of fuel additive isopropyl alcohol and ethyl acetate by the experimental study and molecular simulation.** Fuel, v. 354, p. 129397, 15 dez. 2023.

TREYBAL, R. E. **Liquid Extraction.** 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1964. v. 10

TREYBAL, ROBERT. E. **Mass-Transfer operations**. 3. ed. [s.l.] McGraw-Hill Book Company, 1980.

YAN, H. et al. **Research on separation of higher-rank phenols from coal tar: A combination of liquid-liquid extraction experiments and mechanism analysis**. Journal of Molecular Liquids, v. 415, p. 126366, 1 dez. 2024.

YU, Y. et al. **Measurements and modeling of liquid–liquid equilibrium for epichlorohydrin, water, and different extractants at 303.2 K**. Journal of Molecular Liquids, v. 395, p. 123806, 1 fev. 2024.

APÊNDICE A – QR CODE PARA ACESSO DAS FERRAMENTAS

Figura A.1 – QR Code para acesso ao notebook Python



Fonte: elaborado pelo autor.

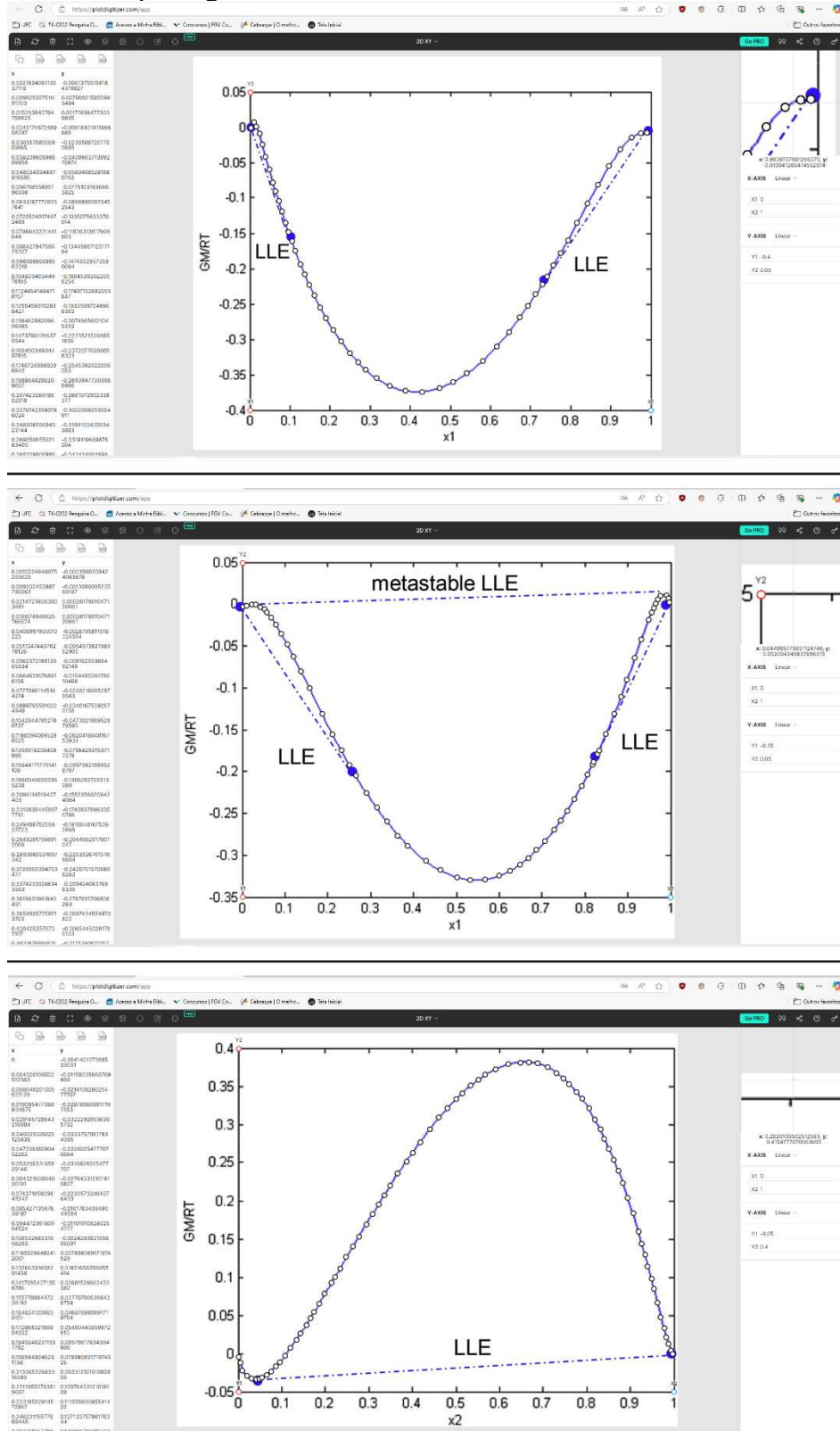
Figura A.2 – QR Code para acesso da aplicação online.



Fonte: elaborado pelo autor.

APÊNDICE B – OBTENÇÃO DOS DADOS POR MEIO DO PLOTDIGITIZER

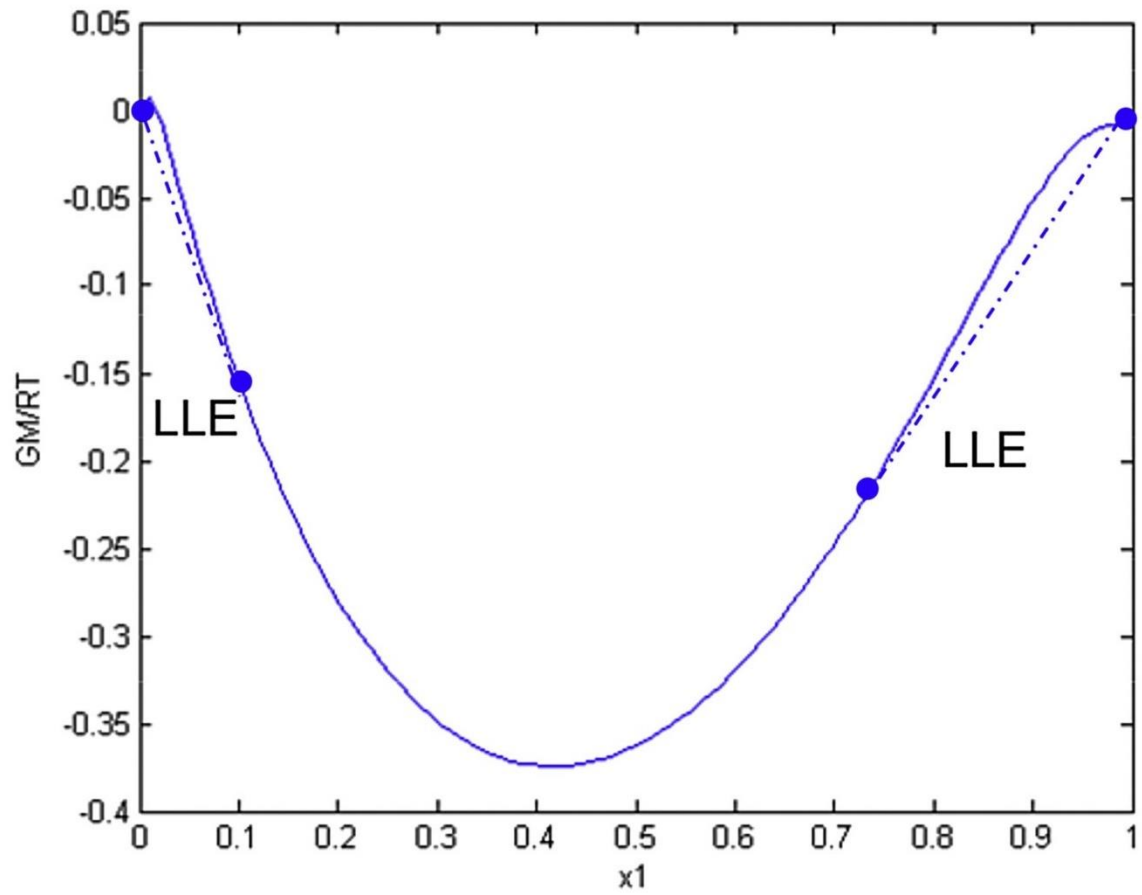
Figura B.1 – Obtenção dos dados para a plotagem dos gráficos por meio da ferramenta plotdigitizer.



Fonte: elaborado pelo autor.

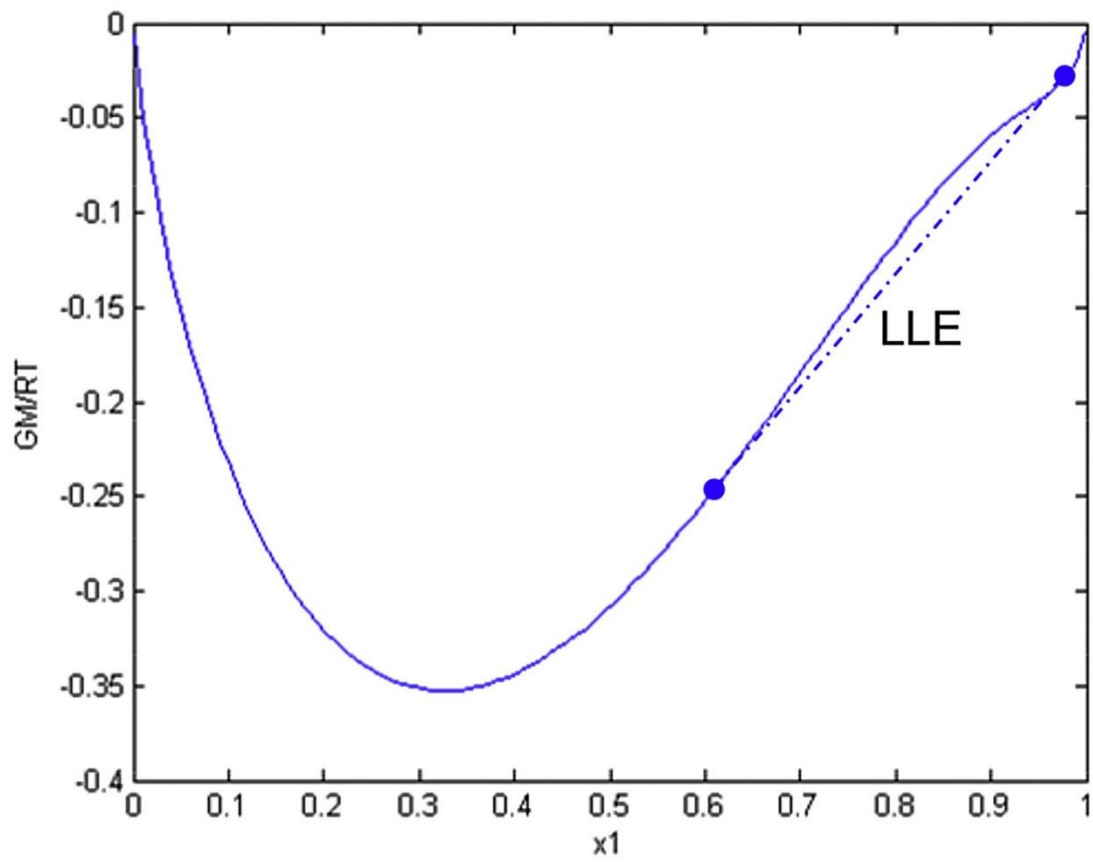
ANEXO A – GRÁFICOS FORNECIDOS POR MARCILLA ET AL.

Gráfico A.1 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 1-2, do sistema 1 com parâmetros inconsistentes.



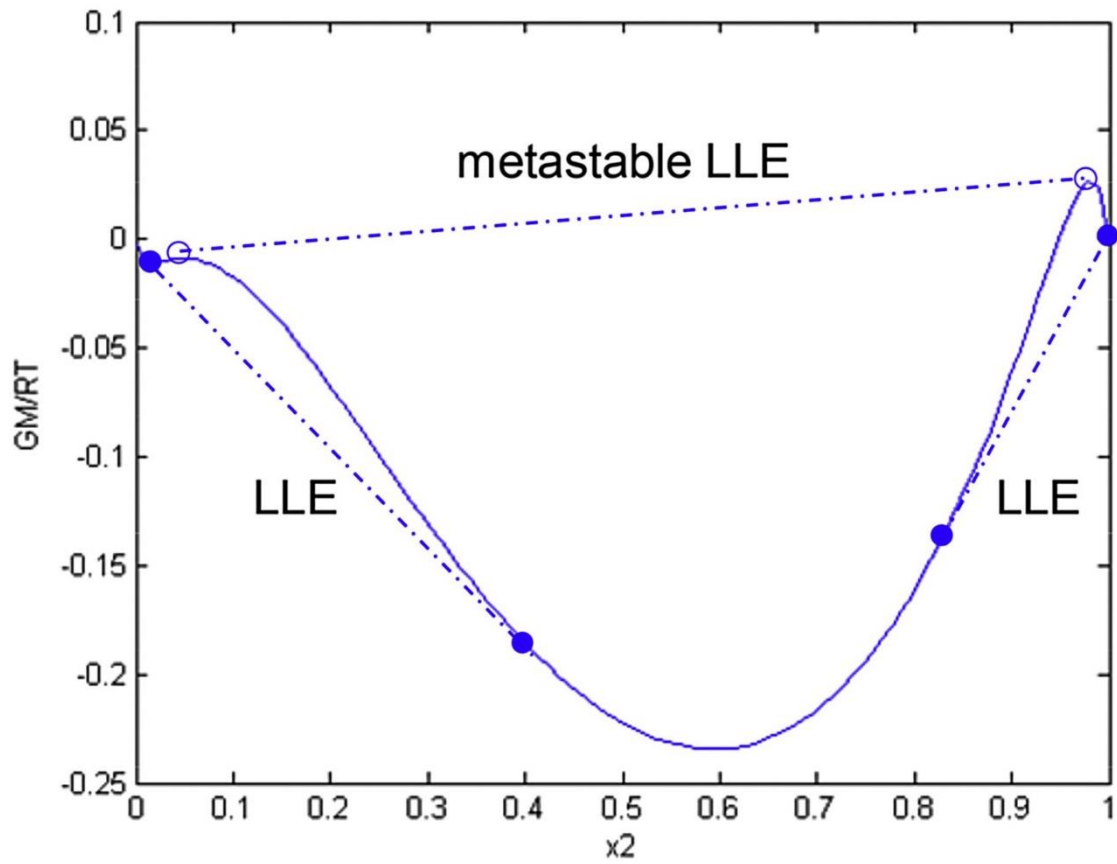
Fonte: Marcilla et al. (2017).

Gráfico A.2 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 1-3, do sistema 1 com parâmetros inconsistentes.



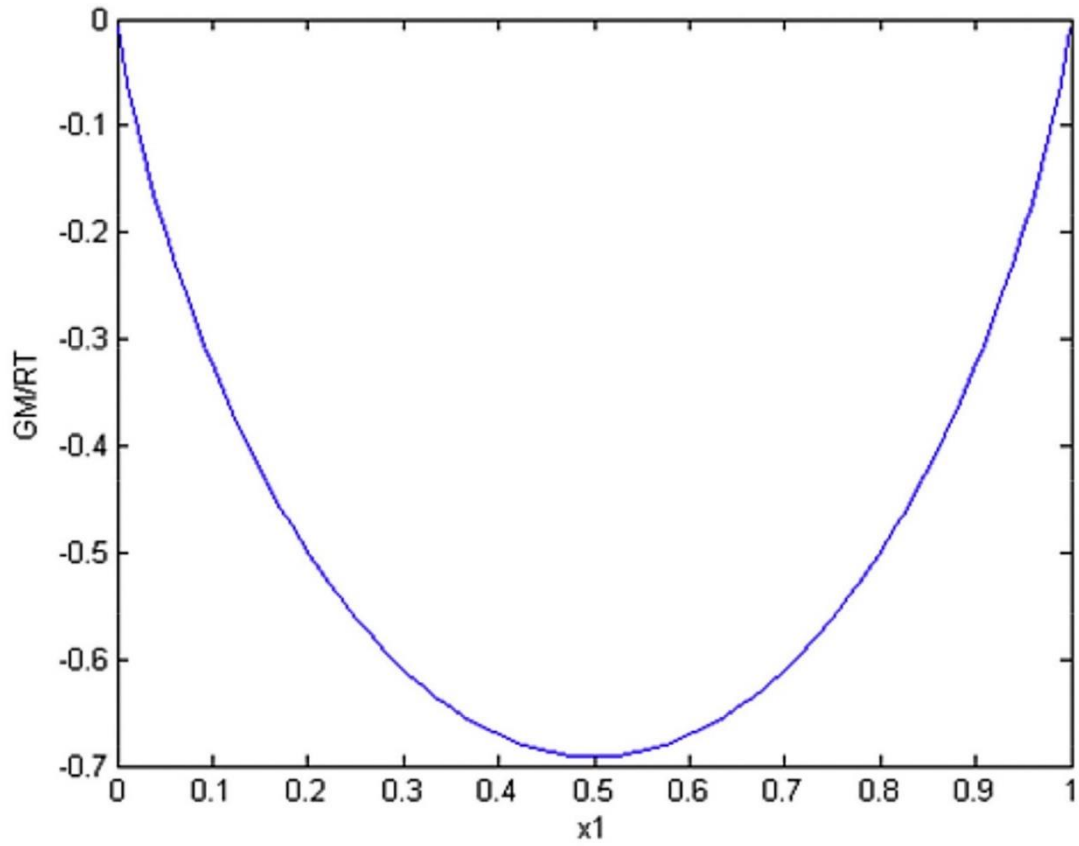
Fonte: Marcilla et al. (2017).

Gráfico A.3 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 2-3, do sistema 1 com parâmetros inconsistentes.



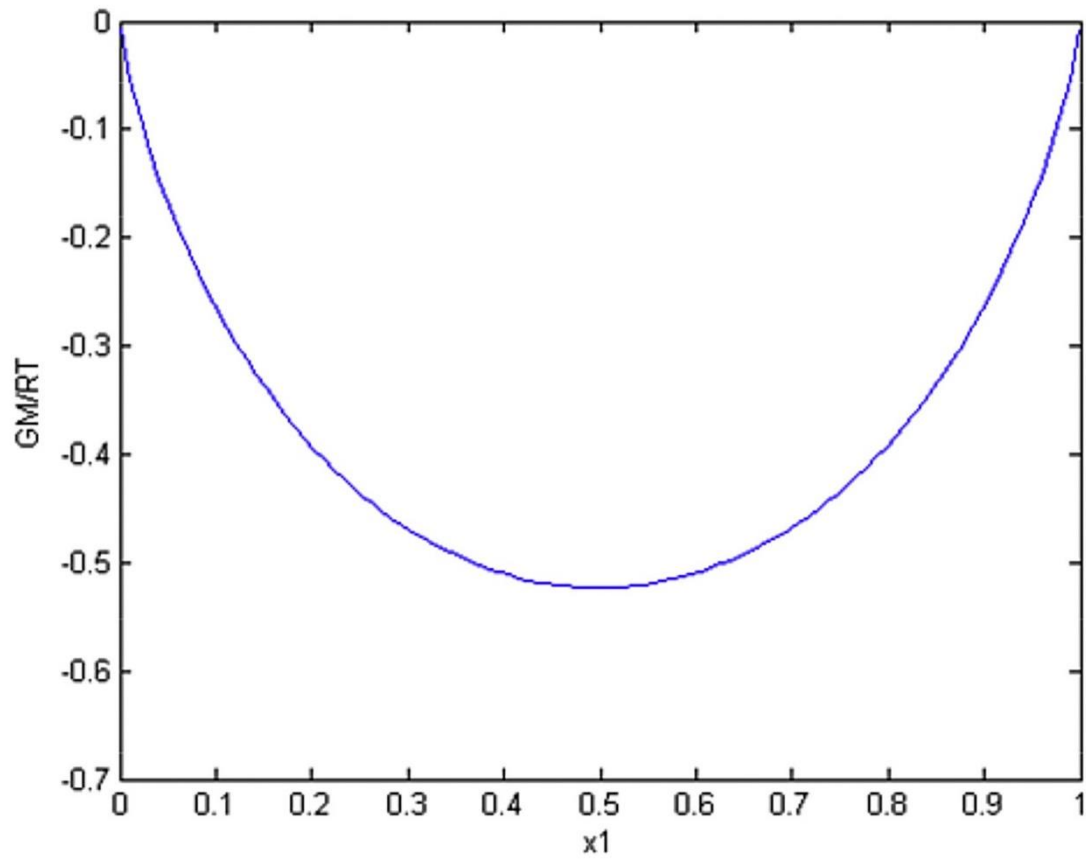
Fonte: Marcilla et al. (2017).

Gráfico A.4 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 1-2, do sistema 1 com parâmetros consistentes.



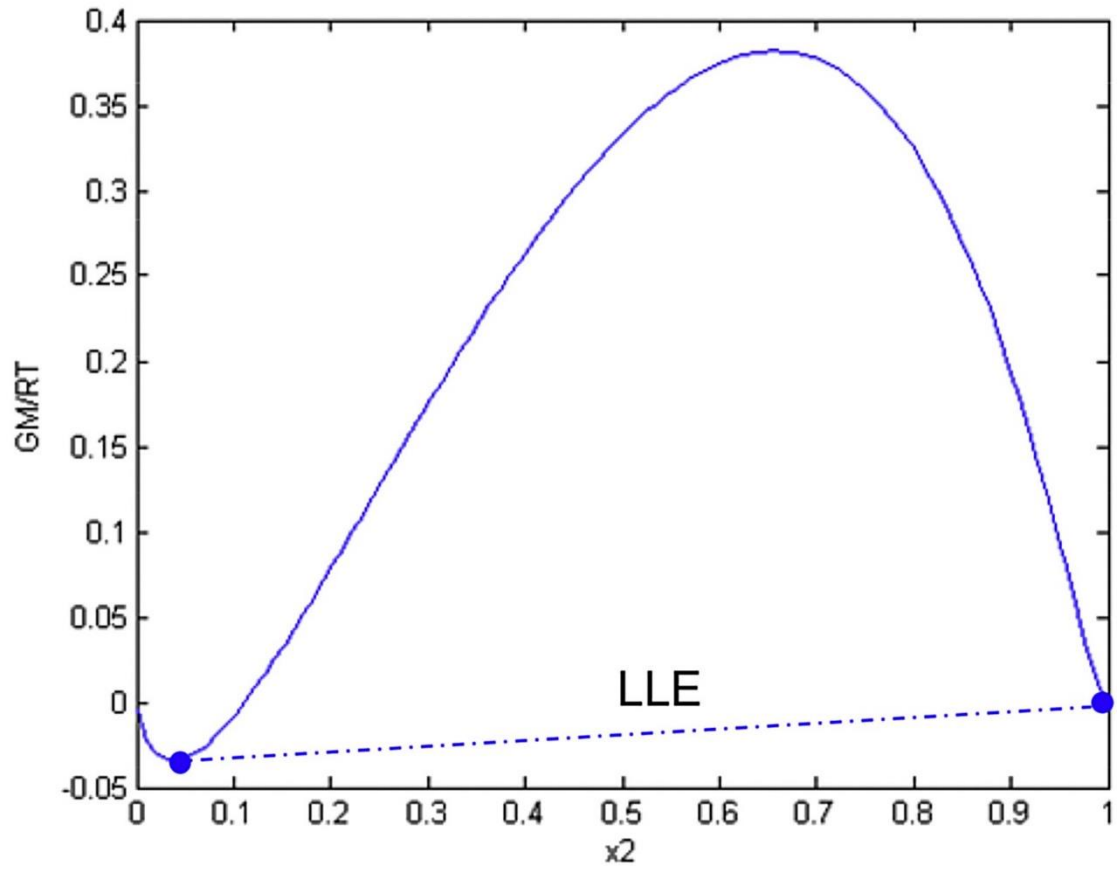
Fonte: Marcilla et al. (2017).

Gráfico A.5 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 1-3, do sistema 1 com parâmetros consistentes.



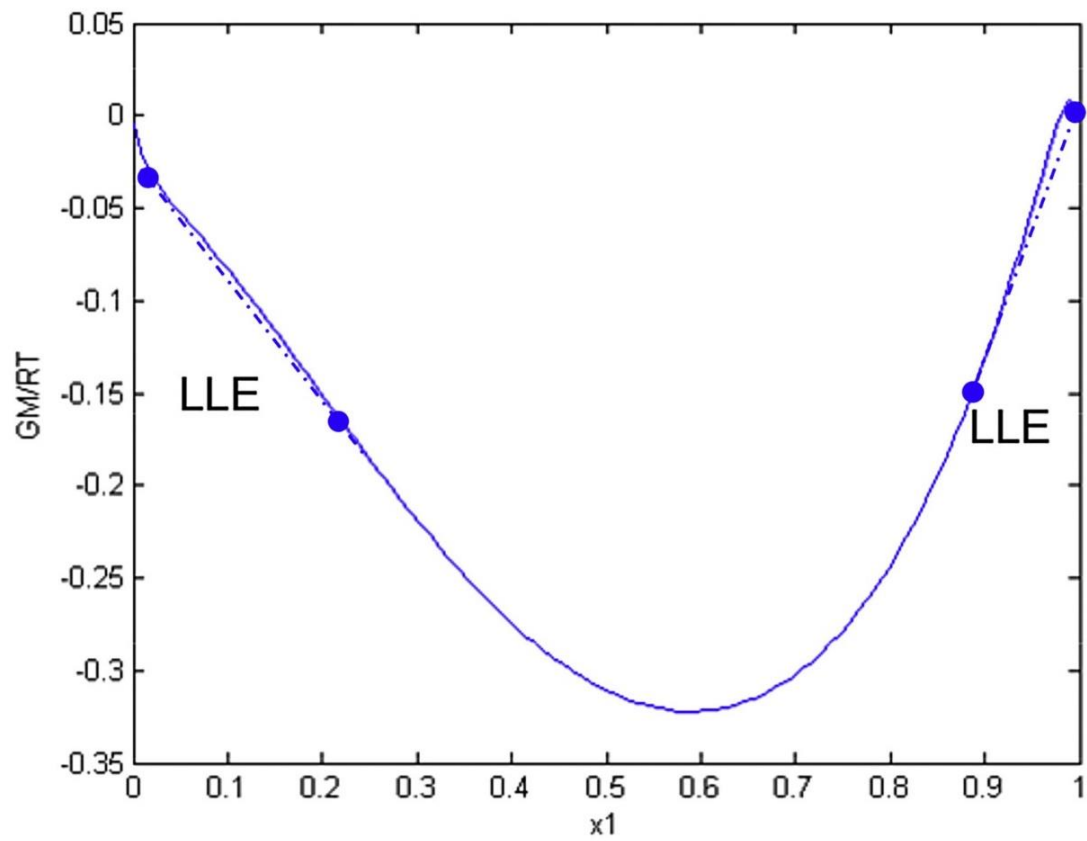
Fonte: Marcilla et al. (2017).

Gráfico A.6 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 2-3, do sistema 1 com parâmetros consistentes.



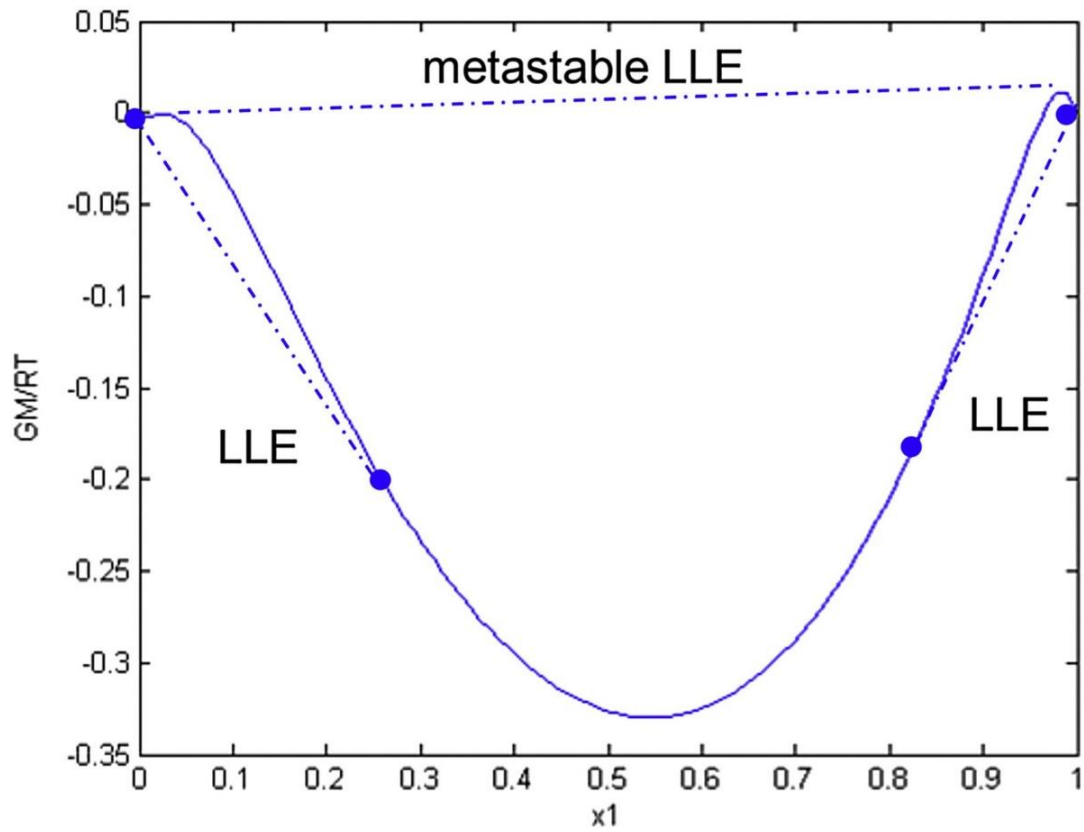
Fonte: Marcilla et al. (2017).

Gráfico A.7 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 1-2, do sistema 2 com parâmetros inconsistentes.



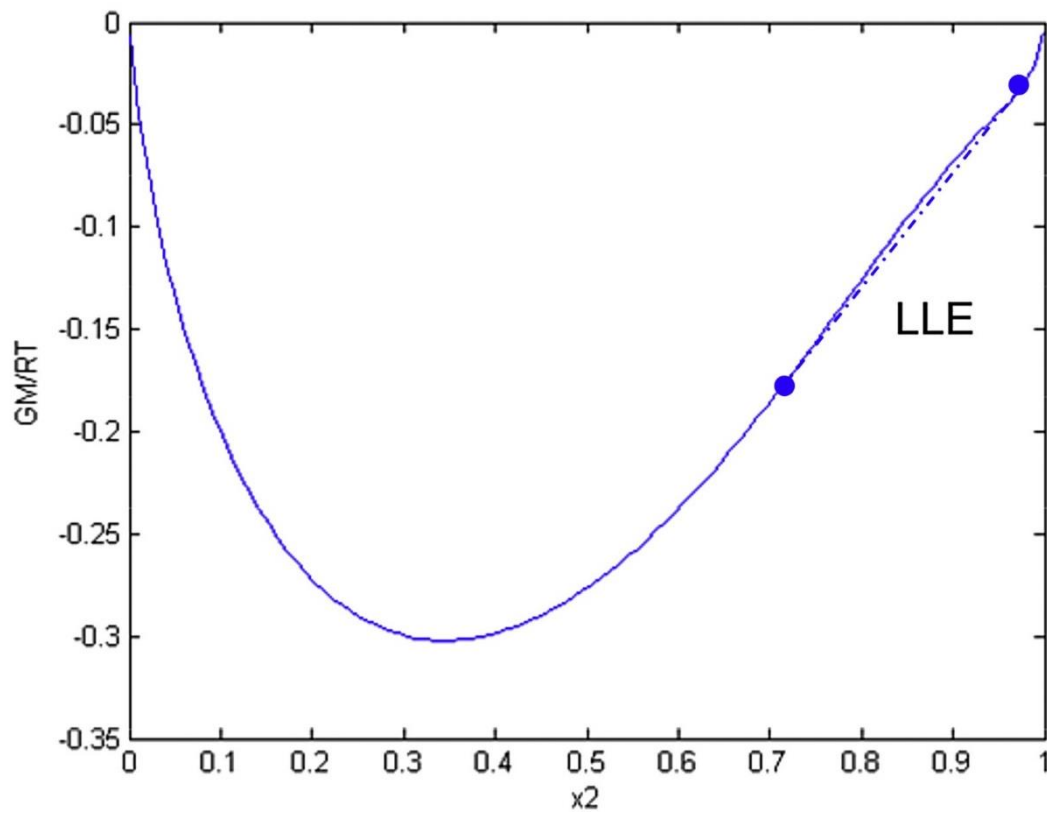
Fonte: Marcilla et al. (2017).

Gráfico A.8 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 1-3, do sistema 2 com parâmetros inconsistentes.



Fonte: Marcilla et al. (2017).

Gráfico A.9 – Gráfico de energia de Gibbs, para o par binário 2-3, do sistema 2 com parâmetros inconsistentes.



Fonte: Marcilla et al. (2017).