

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RODRIGO MARINHO GUIMARÃES

**DESENVOLVIMENTO DE APLICATIVO EM LINGUAGEM DE
PROGRAMAÇÃO FORTRAN 90/95 PARA RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE
EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO EM CORRENTES CRUZADAS**

JOÃO PESSOA

2021

RODRIGO MARINHO GUIMARÃES

**DESENVOLVIMENTO DE APLICATIVO EM LINGUAGEM DE
PROGRAMAÇÃO FORTRAN 90/95 PARA RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE
EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO EM CORRENTES CRUZADAS**

Trabalho Final de Curso submetido à
Coordenação do Curso de Engenharia Química
do Centro de Tecnologia da Universidade
Federal da Paraíba, como requisito parcial para
a obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Nagel Alves Costa

JOÃO PESSOA

2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

G963d Guimaraes, Rodrigo Marinho.

DESENVOLVIMENTO DE APLICATIVO EM LINGUAGEM DE
PROGRAMAÇÃO FORTRAN 90/95 PARA RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE
EXTRAÇÃO LÍQUIDO - LÍQUIDO EM CORRENTES CRUZADAS /
Rodrigo Marinho Guimaraes. - João Pessoa, 2021.
70 f. : il.

Orientação: Nagel Alves Costa Costa.
TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. UNIQAC. 2. Fortran 90/95. 3. Aplicativo para
Windows. 4. Interface gráfica de usuário. 5. Extração
líquido-líquido. 6. Correntes cruzadas. I. Costa, Nagel
Alves Costa. II. Título.

UFPB/BSCT

CDU 66.01 (043.2)

RODRIGO MARINHO GUIMARÃES

**DESENVOLVIMENTO DE APLICATIVO EM LINGUAGEM DE
PROGRAMAÇÃO FORTRAN 90/95 PARA RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE
EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO EM CORRENTES CRUZADAS**

Trabalho Final de Curso submetido à
Coordenação do Curso de Engenharia Química
do Centro de Tecnologia da Universidade
Federal da Paraíba, como requisito parcial para
a obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

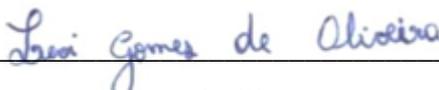
Aprovado em 06 de dezembro de 2021

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Nagel Alves Costa (Orientador)

Universidade Federal da Paraíba



Prof. Me Levi Gomes de Oliveira (Examinador)

Universidade Estadual da Paraíba



Eng. Tássio Max dos Anjos Martins (Examinador)

Universidade Federal da Paraíba

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por tudo que eu pude aprender ao longo desta grande e engrandecedora jornada percorrida em minha graduação.

Gostaria de agradecer também aos meus pais, Carmen Dolores e Roberto, que sempre acreditaram em mim, e sempre me estimularam a ir cada vez mais distante. Se eu cheguei até aqui, devo tudo a eles. Agradecimentos em especial ao meu tio Vicente Ivo, que foi praticamente um segundo pai para mim. Aos meus avós, Maria do Perpétuo Socorro, Rejane e Reginaldo, que também sempre me estimularam a me tornar uma pessoa cada vez melhor, e, finalmente, mas não menos importante, aos meus irmãos, Alberto, Beatriz e Roberto, e primos, Igor, Hugo, Gustavo e Victor, que, no final, acabam sendo todos irmãos, pela companhia, amizade e estímulos. Todos foram vitais nesta caminhada.

Agradeço a todos os professores que passaram por esta jornada. Todos os ensinamentos dados foram valiosíssimos para minha formação, e para meu engrandecimento. Em especial, agradeço aos professores que me orientaram nesta reta final, o Professor Nagel e a Professora Josilene, que mesmo em meio ao caos deste período difícil pelo qual estamos passando, aceitaram ser meus mentores. Gratidão eterna pelo apoio e por todo aprendizado.

Também agradeço a todos os amigos que fiz antes e ao longo desta caminhada. Tanto aos momentos lúdicos, quanto aos momentos de foco, em que batalhamos em conjunto para superar as adversidades da graduação. Eu não seria quem sou se não os tivesse conhecido.

Escrever é talvez a maior das invenções humanas, unindo pessoas, cidadãos de épocas distantes, que nunca se conheceram. Os livros quebram os grilhões do tempo - prova de que os humanos podem trabalhar com magia.

Carl Sagan

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo fornecer um aplicativo Windows em linguagem de programação FORTRAN 90/95 com interface gráfica do usuário (GUI) para a resolução do problema de extração líquido-líquido multiestágio em correntes cruzadas para sistemas ternários. Inicialmente é discutido o equilíbrio líquido-líquido, englobando o critério de estabilidade da fase líquida e as representações gráficas dos sistemas ternários. Em seguida, é apresentado uma revisão da energia livre de Gibbs em excesso na forma adimensional do modelo UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) e sua relação com os logaritmos dos coeficientes de atividade (propriedades parciais) para obtenção das expressões matemáticas dos coeficientes de atividade (usados na correção da não idealidade da fase líquida). No tópico seguinte, é realizada uma revisão da extração líquido-líquido em processos em estágio único e em vários estágios em correntes cruzadas, fornecendo os métodos de resoluções numéricas. O último tópico da revisão trata de uma revisão sucinta sobre o Fortran 90/95 e suas aplicações em Windows. Para manter o código fonte do programa em sigilo, a seção de metodologia fornece roteiros genéricos para criação de projetos com aplicações console e em janela Windows de forma que o usuário entenda o procedimento básico para criação de aplicativos FORTRAN. A seção de resultados apresenta o programa, e suas funcionalidades. Na versão desenvolvida para este trabalho foram incorporados dois sistemas ternários ao banco de dados do aplicativo. O software desenvolvido apresentou bons resultados para a estimativa das composições das fases em equilíbrio dos sistemas ternários estudados.

Palavras-chave: UNIQUAC, Fortran 90/95, Aplicativo para Windows, Interface gráfica de usuário, Extração líquido-líquido, correntes cruzadas.

ABSTRACT

This work aims to develop a windows application in Fortran 90/95 with a graphic user interface (GUI) for the resolution of the liquid-liquid multistage cross-current extraction for ternary systems. It's initially discussed the liquid-liquid equilibrium, comprising the topics of the liquid-liquid equilibrium criteria and the graphic representations for ternary systems. Subsequently, it's presented a topic regarding the Excess Gibbs free energy on its dimensionless form of the UNIQUAC model (Universal Quasi-Chemical) and the relation between the activity coefficients logarithms (partial property) in order to acquire its mathematical expressions, which are used to correct the non-ideal behave of the liquid phase. Then, a discussion on the liquid-liquid extraction operation follows, regarding the single stage, the multistage cross current processes and the numeric solution for those cases. The last topic of the theoretical review presents the 90/95 Fortran version and its Windows and console applications. In order to keep the source code of the developed application confidential, the methodology section of this report provide a generic guide to create console and windows applications, permitting the reader to understand the basic procedure to develop those types of projects. The results section covers the developed application's features. For this first version incorporates two ternary systems to the data bank. The developed software presented good results for the equilibrium compositions of the incorporated ternary systems.

Key-words: UNIQUAC, Fortran 90/95, Windows application, Graphic user interface, Liquid-liquid extraction, cross-current process.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS	9
2.1	Objetivo geral	9
2.2	Objetivos específicos.....	9
3	REVISÃO TEÓRICA	10
3.1	Equilíbrio líquido-líquido	10
3.1.1	Critério de estabilidade da fase líquida	12
3.1.2	Dados de equilíbrio líquido-líquido em coordenadas triangulares	13
3.1.3	Dados de equilíbrio líquido-líquido em coordenadas retangulares	15
3.1.4	Desenvolvimento da sub-rotina do equilíbrio líquido-líquido	16
3.2	Modelos de energia livre de gibbs em excesso	19
3.2.1	Modelo UNIQUAC	20
3.3	Extração líquido-líquido	23
3.3.1	Extração líquido-líquido em estágio único	25
3.3.1.1	Solução numérica para a extração em estágio único	26
3.3.2	Extração líquido – líquido multiestágio em corrente cruzada.....	28
3.3.2.1	Solução numérica para a extração multiestágio em correntes cruzadas.....	29
3.4	Fortran 90/95	29
3.5	Aplicações em windows32 api	30
3.5.1	Código das aplicações em windows 32 api	32
3.6	Caixas de diálogo	32
3.7	Ambiente de desenvolvimento compaq 6.6c.....	33
4	METODOLOGIA	35
4.1	Aplicação do tipo console em fortran 90/95 no compaq v.6.6c ®.....	35
4.2	Aplicação windows no compaq 6.6c	39
4.3	Criação das caixas de diálogo	41
4.3.1	criação da aparência da caixa-de-diálogo.....	41
4.3.2	implementação do código para as caixas de diálogo.....	43
5	RESULTADOS.....	46
5.1	Funcionalidades do programa	46

5.2	verificação dos cálculos do ELL-CC.....	52
6	CONCLUSÃO	57
	REFERÊNCIAS	58
	ANEXO A – GRANDEZAS DE MISTURA	61
	ANEXO B – GRANDEZAS EM EXCESSO.....	63
	ANEXO C – DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE VOLUME E ÁREA RELATIVOS DE VAN DER WAALS	65
	ANEXO D – VALORES DOS PARÂMETROS RELATIVOS DE VAN DER WAALS E DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO PARA A EQUAÇÃO DE UNIQUAC	67

1 INTRODUÇÃO

A extração líquido-líquido é uma operação de separação muito frequente tanto a nível laboratorial como à escala industrial. Uma vez que não envolve qualquer processo de mudança de fase, a extração líquido-líquido pode ser efetuada a temperaturas próximas da temperatura ambiente, o que a torna particularmente adequada para tratar soluções termossensíveis, como por exemplo soluções de proteínas (AZEVEDO e ALVES, 2017).

Nesta operação a mistura a ser tratada, a alimentação, é colocada em contato com outra fase líquida insolúvel, o solvente. Ambas são bastante diferentes quimicamente, o que promove a separação dos compostos de acordo com suas propriedades químicas e físicas (GEANKOPLIS, 2003; TREYBAL, 1980). O contato entre essas duas fases em um estágio irá promover a redistribuição dos componentes da alimentação entre elas. Essa separação pode ser significativamente melhorada colocando em série vários extratores, o que irá produzir um extrato mais concentrado, ou um refinado mais puro. Um exemplo de extração com estágios em série é o processo em correntes cruzadas, para o qual o solvente é dividido em N partes e cada uma é alimentada a cada estágio, no qual irá entrar em contato ou com a alimentação, caso esteja entrando no primeiro estágio, ou com as correntes de refinado, caso esteja entrando nos estágios subsequentes (AZEVEDO e ALVES, 2017; TREYBAL, 1980).

A resolução desse problema pode ser feita de forma numérica ou gráfica. A solução numérica exige esquemas iterativos em virtude da complexa dependência funcional entre as propriedades do modelo estabelecido (COSTA, 2010). Nesse sentido, o Fortran 90/95 constitui uma forte ferramenta para a computação científica, principalmente devido à sua capacidade de resolver problemas numéricos com alta eficiência, bem como aos recursos intrínsecos a linguagem, como a manipulação de matrizes (CHAPMAN, 1998; COUNIHAN, 1996; ELTON, 2015). Em especial, aplicações com interface gráfica intuitiva facilitam ainda mais a interação entre usuário-programa. Ambientes de desenvolvimento integrados, a exemplo do Compaq 6.6, permitem a criação dessas aplicações em janela em um código completamente escrito em Fortran (LAWRENCE, 2002).

Ao fim, o desenvolvimento de um *software* para a resolução desse problema de engenharia pode dar luz a uma ótima ferramenta tanto de aprendizado, como para a indústria, uma vez que o seu desenvolvimento pode ser bastante customizado e com mecanismos visíveis, ao contrário de programas comerciais de código fechado, podendo ser mais rápido, flexível, eficiente e, mesmo, didático.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver um programa em linguagem de programação Fortran 90/95 capaz de resolver de forma numérica o problema de extração líquido-líquido multiestágio em correntes cruzadas para uma série de sistemas ternários.

2.2 Objetivos específicos

- Implementar sub-rotina em linguagem de programação Fortran 90/95 para estimativas dos coeficientes de atividade a partir da equação UNIQUAC;
- Implementar sub-rotina para resolver o equilíbrio líquido-líquido ternário;
- Implementar sub-rotina para resolver o problema da extração líquido-líquido multiestágio em correntes cruzadas;
- Desenvolver janelas com interfaces gráficas para facilitar a interação usuário-programa.

3 REVISÃO TEÓRICA

3.1 Equilíbrio líquido-líquido

De acordo com Azevedo e Alves (2017), o planejamento de uma operação de extração líquido-líquido está intrinsicamente ligado ao conhecimento termodinâmico do sistema sob estudo, designadamente o equilíbrio entre as fases (equilíbrio líquido-líquido) e a sua relação com as condições operacionais.

O equilíbrio entre duas fases líquidas origina-se de grande desvio positivo em relação à solução ideal, o que, em outras palavras, significa dizer que as forças existentes entre moléculas iguais são muito maiores que aquelas existentes entre moléculas distintas. Nessa condição, sabe-se que o sistema não atende ao critério de estabilidade da fase líquida, de forma que a separação entre as fases se apresenta como uma condição mais estável do que a ocorrência de uma fase única. A formação de fases líquidas com diferentes composições é uma condição, inclusive, da qual é vantajosa para execução de processos de separação por meio da extração (COSTA, 2021; GMEHLING *et al*, 2019; SMITH; van NESS; ABBOTT; SWIHART, 2018).

O critério de equilíbrio de isofugacidades representa o equilíbrio líquido-líquido de acordo com a Equação (1):

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (1)$$

Onde f_i^α e f_i^β são, respectivamente, as fugacidades do componente i nas fases α e β .

Essa expressão tanto pode ser representada em termos do coeficiente de atividade, como pelo coeficiente de fugacidade. Em termos do coeficiente de atividade, a Equação (1) assume o seguinte formato na Equação (2):

$$(x_i \gamma_i f_i^0)^\alpha = (x_i \gamma_i f_i^0)^\beta \quad (2)$$

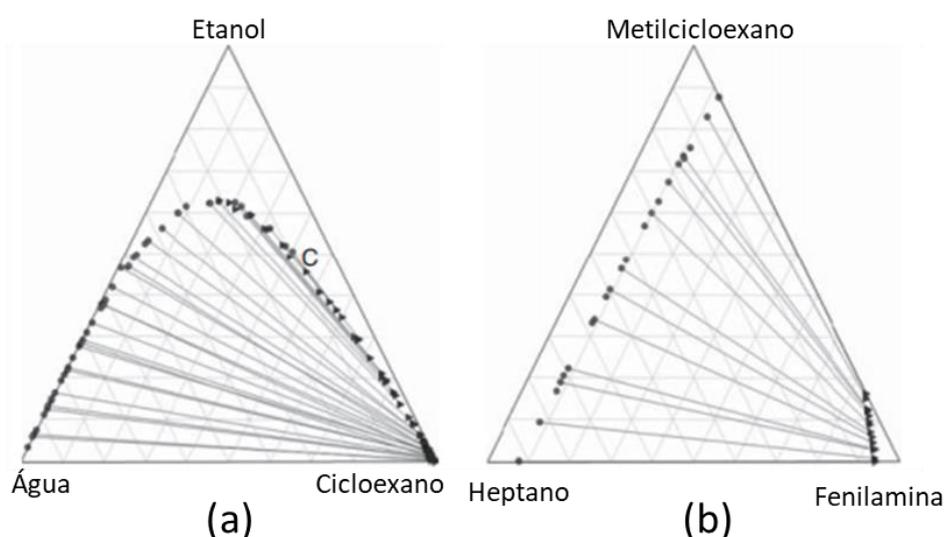
Uma vez que o estado de referência (f_i^0) para o componente i é o mesmo, independente das duas fases líquidas em que se encontre, a fugacidade de referência pode ser cortada da expressão, e obtém-se, portanto, a expressão para o critério de isofugacidade expresso pela Equação (3):

$$(x_i \gamma_i)^\alpha = (x_i \gamma_i)^\beta \quad (3)$$

De acordo com Gmehling (2019), a utilização de parâmetros de interações obtidos de sistemas binários, para cálculos envolvendo sistemas ternários, não produz bons resultados.

Os sistemas ternários de interesse na extração em fase líquida são aqueles com imiscibilidade parcial. Estes sistemas ELL são apresentados Figura 1.

Figura 1 –Tipos de sistemas ternários usados na extração à temperatura de 25 °C.



Fonte: Adaptado de Gmehling *et al.*, (2019).

O caso (a), observado para cerca de 75% dos sistemas, apresenta amplo intervalo de miscibilidade apenas entre soluto, nesse caso o etanol, e solvente, o ciclohexano. O caso (b), o qual corresponde a cerca de 20% dos sistemas ternários sob a condição de ELL, por outro lado, representa o caso em que ocorre miscibilidade parcial entre dois pares do sistema ternário. Pode-se observar, a presença de retas conectando pontos na figura, as quais são conhecidas por linhas de amarração (*tie-lines*). Essas retas conectam as composições das fases em equilíbrio. A partir dessa composições em suas extremidades, pode-se calcular a razão de distribuição, K_i (GMEHLING *et al.*, 2019).

$$K_i = \frac{x_i^\beta}{x_i^\alpha} = \frac{\gamma_i^\alpha}{\gamma_i^\beta} \quad (4)$$

3.1.1 Critério de estabilidade da fase líquida

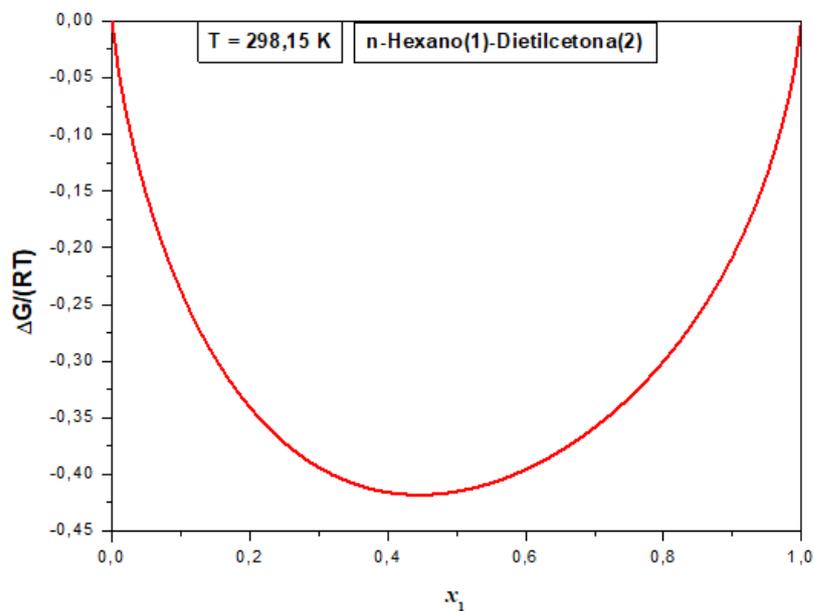
A Equação (3) é base termodinâmica para o ELL. Entretanto, nada se pode concluir a partir dela sobre a formação de duas fases líquidas. A termodinâmica fornece o critério que deve ser satisfeito para uma fase líquida ser estável em relação à possibilidade de separar em duas fases líquidas “Dois líquidos são miscíveis em todas as proporções se ao processo de mistura, à pressão e à temperatura constantes, ocorrer uma diminuição da sua energia livre de Gibbs de mistura” (COSTA, 2021).

Essa condição é expressa sob a forma da Equação (5):

$$\frac{\Delta G}{RT} < 0 \quad (5)$$

Onde $\Delta G/RT$ corresponde à variação da energia livre de Gibbs adimensional em um processo de mistura, R à constante universal dos gases e T à temperatura do sistema.

Figura 2 - Variação da energia livre de Gibbs do sistema Hexano(1)–Dietilcetona(2).



Fonte: COSTA, 2021.

O critério matemático para a estabilidade de uma fase é dado pela Equação (6):

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G/RT}{\partial x^2} \right)_{P,T} > 0 \quad (6)$$

Uma mistura binária, a T e P fixos, a fase é estável se, e somente se, $\Delta G/RT$ e suas primeira e segunda derivadas forem contínuas na fração molar, e se a segunda derivada for positiva (COSTA, 2021).

De acordo com Costa (2021), o critério para estabilidade apresentado na Equação (6) pode ser obtido em termos da energia livre de Gibbs em excesso e da energia livre de Gibbs de mistura ideal. De forma sucinta, a Equação. (6) pode ser representada pela Equação (7),

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{T,P,x_{j \neq i}} + \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \left(\frac{\Delta G^{id}}{RT} \right)_{T,P,x_{j \neq i}} > 0 \quad (7)$$

A energia livre de Gibbs em excesso pode ser obtida mediante a aplicação de algum modelo de atividade, a exemplo do NRTL e do UNIQUAC.

A variação da energia livre de Gibbs do processo de mistura ideal é obtida a partir da seguinte expressão:

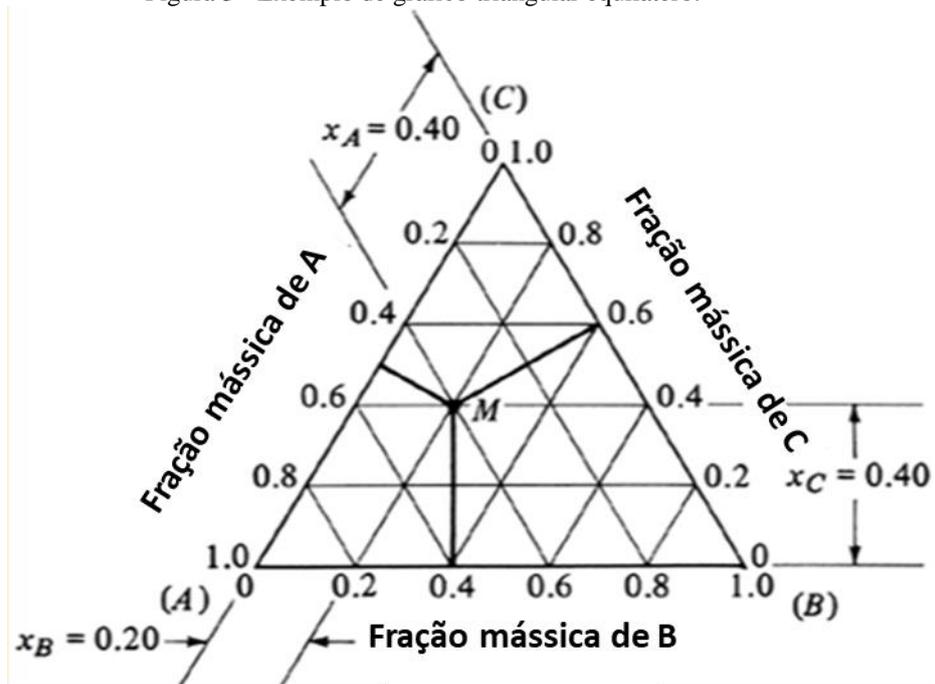
$$\frac{\Delta G^{id}}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i \quad (8)$$

Os detalhes são fornecidos no Anexo B.

3.1.2 Dados de equilíbrio líquido-líquido em coordenadas triangulares

De acordo com Geankoplis (2003), as coordenadas triangulares são utilizadas frequentemente na representação dos dados de equilíbrio para sistemas ternários, já que esse gráfico pode representar as três composições em uma figura bidimensional, como pode ser visualizado na Figura 3.

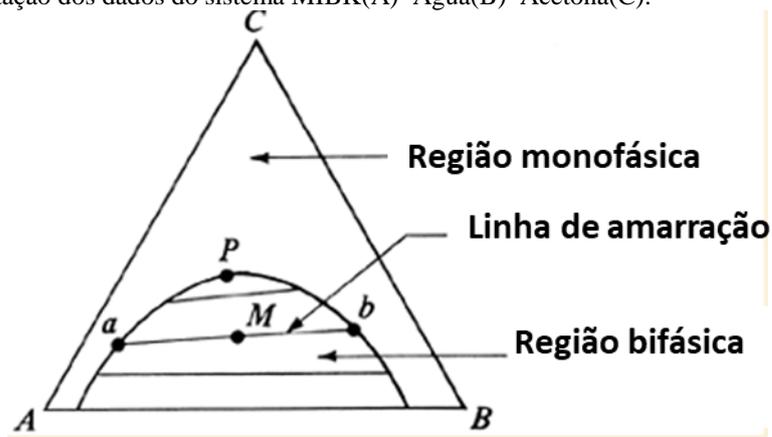
Figura 3 - Exemplo de gráfico triangular equilátero.



Fonte: Adaptado de GEANKOPLIS, 2003.

O interior das curvas representadas nas Figura 1 e Figura 4 representam uma mistura bifásica, enquanto que a região externa representa uma mistura monofásica. As retas que unem os pontos dessa curva de equilíbrio são as linhas de amarração (*tie-lines*), sobre as quais já se comentou anteriormente. Para um sistema líquido ternário composto por: Metil isobutil cetona (MIBK)(A)–Água(B)–Acetona(C), representado pela Figura 4, cuja composição seja definida pelo ponto M. No equilíbrio haverá uma fase com a composição definida pelo ponto **a** (rica em A) e outra fase com a composição definida pelo ponto **b** (rica em B). O ponto **p** representa o ponto crítico do sistema, para o qual as composições de ambas as fases são idênticas.

Figura 4 – Representação dos dados do sistema MIBK(A)–Água(B)–Acetona(C).

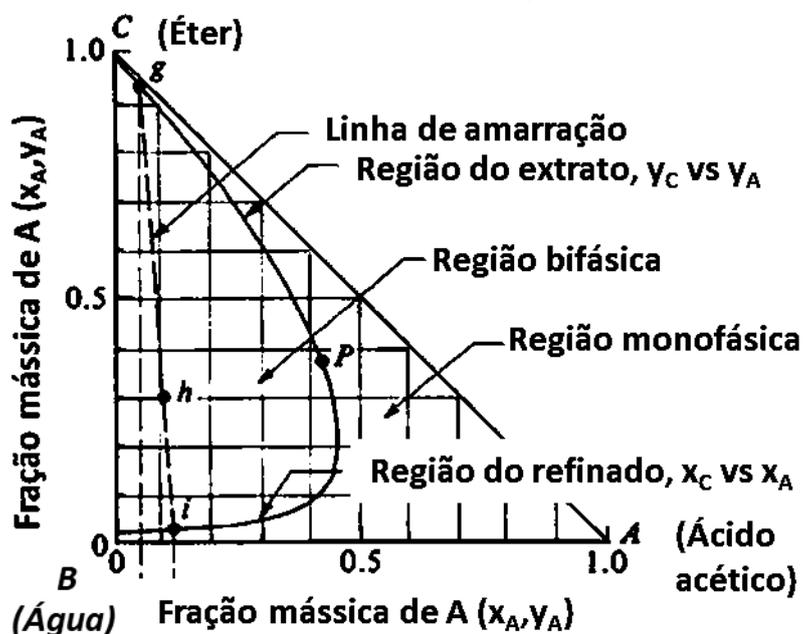


Fonte: Adaptado de GEANKOPLIS, 2003.

3.1.3 Dados de equilíbrio líquido-líquido em coordenadas retangulares

Outra representação que pode ser útil corresponde àquela em coordenadas retangulares dos dados ternários (GEANKOPLIS, 2003). Na Figura 5, o diluente e o solvente estão representados, respectivamente, por (C) e (B), e o soluto por (A), como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 - Representação dos dados do sistema composto por Ácido acético (A) - Água (B) - Éter (C).



Fonte: Adaptado de GEANKOPLIS, 2003.

Nessa representação, a fração do solvente e do diluente será definida pelo eixo vertical e a do soluto pelo horizontal, de forma que a composição para o diluente pode ser determinada a partir das seguintes equações.

$$x_B = 1,0 - x_A - x_C \quad (9)$$

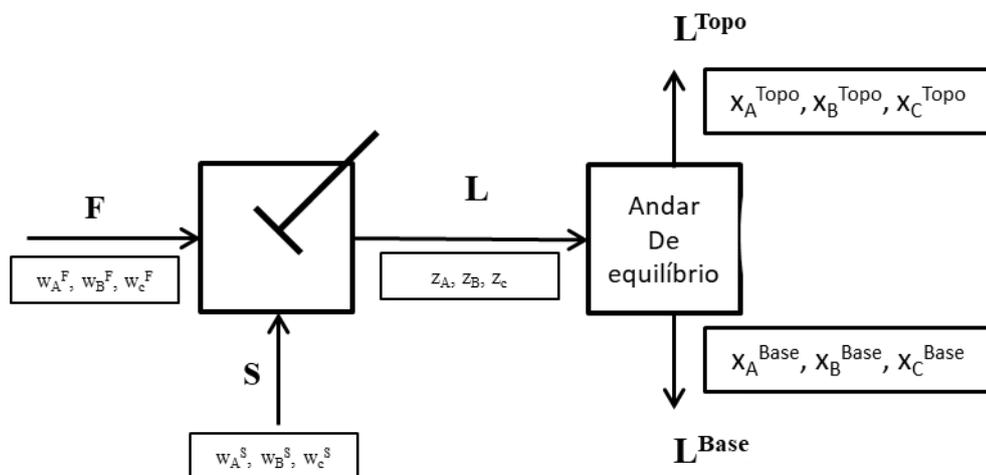
$$y_B = 1,0 - y_A - y_C \quad (10)$$

Semelhante à representação triangular, a região bifásica é delimitada pela curva, enquanto a região composta por uma única fase estará na região fora da curva. Na Figura 5, a parcela da curva que representa a fase rica em solvente está acima do ponto **P**, ao passo que aquela rica em diluente abaixo do ponto **P**. As linhas de amarração para essa representação serão as linhas verticais que unem os pontos de cada região da curva do equilíbrio, por exemplo, a linha *gi*, que une a composição da fase rica em solvente, definida por **g**, e a composição da fase rica em diluente, definida por **i**.

3.1.4 Desenvolvimento da sub-rotina do equilíbrio líquido-líquido

O seguinte roteiro foi adaptado do flash isotérmico fornecido pelo material reportado por Costa (2021).

Figura 6 - Representação esquemática de estágio de equilíbrio.



Fonte: Autoria própria.

Correspondendo, para a operação de extração, L^{Topo} à corrente de extrato, e L^{Base} à de refinado.

Como foi mencionado anteriormente, o critério de isofugacidade para o componente i é dado pela Equação (11):

$$(x_i \gamma_i)^{Topo} = (x_i \gamma_i)^{Base} \quad (11)$$

A razão de distribuição é dada pela Equação (12):

$$K_i = \frac{\gamma_i^{Base}}{\gamma_i^{Topo}} = \frac{x_i^{Topo}}{x_i^{Base}} \quad (12)$$

O balanço material global fornece a Equação (13):

$$L = L^{Topo} + L^{Base} \rightarrow 1 = \frac{L^{Topo}}{L} + \frac{L^{Base}}{L} \quad (13)$$

Definindo a quantidade da fase líquida do topo na alimentação como sendo

$$\theta = \frac{L^{Topo}}{L}, 0,3 < \theta < 0,8 \quad (14)$$

A substituição da Equação (14) na (13) fornece:

$$1 = \theta + \frac{L^{Base}}{L} \rightarrow \frac{L^{Base}}{L} = 1 - \theta \quad (15)$$

O balanço parcial para o componente i é dado por:

$$Lz_i = L^{Topo} x_i^{Topo} + L^{Base} x_i^{Base} \rightarrow z_i = \frac{L^{Topo}}{L} x_i^{Topo} + \frac{L^{Base}}{L} x_i^{Base} \quad (16)$$

O qual pode ser representado, substituindo-se as Equações (14) e (15) na (16):

$$z_i = \theta x_i^{Topo} + (1 - \theta)x_i^{Base} \quad (17)$$

Aplicando a Equação (12) na (17), a fim de obter uma expressão apenas em função de x_i^{Base} e outra de x_i^{Topo} , o que resulta em:

$$x_i^{Topo} = \frac{z_i K_i}{1 + \theta(K_i - 1)} \quad (18)$$

$$x_i^{Base} = \frac{z_i}{1 + \theta(K_i - 1)} \quad (19)$$

O critério de Rachford e Rice (1952) é dado por:

$$\sum_{i=1}^c x_i^{Topo} - \sum_{i=1}^c x_i^{Base} = 0 \quad (20)$$

Substituindo as Equações (18) e (19) na (20), obtém-se, após colocar os termos comuns em evidência a Equação (21):

$$\sum_{i=1}^c \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \theta(K_i - 1)} = 0 \quad (21)$$

O método de Newton-Raphson é utilizado para atualização da variável pretendida θ do processo iterativo. Assim, para a iteração n:

$$\theta_{n+1} = \theta_n - \frac{F(\theta_n)}{F'(\theta_n)} \quad (22)$$

E a função objetivo e sua derivada são dadas por:

$$F = \sum_{i=1}^c \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \theta(K_i - 1)} = 0 \quad (23)$$

$$F' = - \sum_{i=1}^c \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[1 + \theta(K_i - 1)]^2} = 0 \quad (24)$$

Deve ser feita uma estimativa inicial para o número de moles ou na base, ou no topo, utilizando alguma base molar para a corrente após a mistura, Figura 6. Para uma base de 100 moles:

$$n_i^M = 100 \times z_i \quad (25)$$

Fazendo uma estimativa para o número de **moles na base** a partir dos valores obtidos pela Equação (25) para A,B e C, obtém-se o número de moles no topo pelo balanço molar:

$$n_i^{Topo,estimativa} = n_i^M - n_i^{Base,estimativa} \quad (26)$$

De forma que:

$$\theta_0 = \frac{\sum_i n_i^{Topo,estimativa}}{\sum_i n_i^{entrada}} \quad (27)$$

Sendo θ_0 a estimativa inicial para o valor da fração de topo.

Encontrando o valor final de θ , basta aplicá-lo para todos os componentes i nas Equações (18) e (19), a fim de encontrar as frações de topo e de base em equilíbrio.

3.2 Modelos de energia livre de gibbs em excesso

De acordo com Costa (2021), as estimativas da energia livre de Gibbs em excesso são baseadas em formas empíricas, ou em teorias que descrevem o comportamento do estado líquido. Existe uma grande diversidade de modelos disponíveis na literatura, e a escolha de algum em específico deve ser feita de acordo com o problema em questão. Essa escolha, no entanto, não é tão simples, e pode envolver critérios, como a) a natureza e estrutura química dos componentes da solução; b) o tipo de aplicação pretendida; c) a informação experimental disponível. As expressões para a energia livre de Gibbs em excesso são utilizadas a fim de se

obter o logaritmo neperiano dos coeficientes de atividade, i.e., a propriedade parcial de nG^E/RT , já mencionados anteriormente.

$$\ln\gamma_i = \left(\frac{\partial nG^E/RT}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (28)$$

Esse coeficiente fornece a correção devido a não-idealidade, podendo apresentar desvios positivos, ou negativos. Como já foi mencionado, para o caso do equilíbrio líquido-líquido, necessita-se que ocorra fortes desvios positivos, a fim de que haja a formação de duas fases líquidas (COSTA, 2021).

3.2.1 Modelo UNIQUAC

De acordo com Abrams e Prausnitz. (1975), o modelo de UNIQUAC compreende uma extensão do trabalho de Guggenheim (1952), sendo aquele, ao contrário deste, aplicável a misturas cujas moléculas difiram apreciavelmente tanto em tamanho, como em formato. Além disso, diferente de outras tentativas de generalização do método de Guggenheim, o método de UNIQUAC contém não mais que dois parâmetros ajustáveis por par de componentes, e é composto por duas contribuições, nomeadamente uma residual, ou entálpica, e uma combinatorial, ou entrópica. Enquanto essa depende apenas de dados dos componentes puros para representar os desvios oriundos das diferenças nos tamanhos e nas formas das moléculas, aquela, por sua vez, depende de dados de misturas, uma vez que essa contribuição é reponsável por incorporar os desvios provenientes de interações intermoleculares (PRAUSNITZ *et al*, 1998).

O método de UNIQUAC é aplicável a sistemas multicomponentes de líquidos apolares e polares (incluindo aqueles capazes de estabelecer interações de hidrogênio), sem que haja a necessidade de constantes com índice ternário, ou de ordem superior. Vale-se salientar que essa extensão da teoria de Guggenheim foi possibilitada a partir do conceito de composição local introduzida por Wilson (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975).

A fim de se obter melhores resultados para sistemas contendo água e álcoois de baixo peso molecular, Anderson (1978) propôs uma modificação no modelo original de Abrams, de forma a representar melhor sistemas compostos por esses componentes supracitados. Esse ajuste decorre do fato da superfície de interação daqueles compostos serem menor que as suas

superfícies geométricas externas, sugerindo que a atração intermolecular seja dominada por seus grupos OH, i.e., por interações de hidrogênio (PRAUSNITZ *et al*, 1998).

As expressões para a energia livre de Gibbs em excesso e para o coeficiente de atividade são apresentadas a seguir:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G_{Combinatorial}^E}{RT} + \frac{G_{Residual}^E}{RT} \quad (29)$$

A expressão para o coeficiente de atividade do componente i é expresso a partir da equação seguinte:

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial n G_C^E / RT}{\partial n_i} \right)_{T,P,x_{j \neq i}} + \left(\frac{\partial n G_R^E / RT}{\partial n_i} \right)_{T,P,x_{j \neq i}} \quad (30)$$

A qual pode ser escrita como:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (31)$$

O primeiro termo do lado direito da Equação (31) corresponde à contribuição combinatorial, ou entrópica, que fornece a correção da não-idealidade devido ao tamanho e forma dos componentes presentes no sistema.

O segundo termo do lado direito da Equação (31) corresponde à contribuição residual, ou entálpica, que fornece a correção da não-idealidade devido às interações intermoleculares dos componentes presentes no sistema.

$$\frac{G_C^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) \quad (32)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + L_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j L_j \quad (33)$$

Os segmentos ou frações volumétricas (ϕ_i) e as frações de área (θ_i) são definidos por:

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (34)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (35)$$

Sendo r_i e q_i , respectivamente, os parâmetros relativos de volume e de área de Van der Waals para a molécula i . A determinação desses valores pode ser melhor entendida consultando o Anexo C deste documento.

Z corresponde ao número de coordenação, o qual representa o número de moléculas vizinhas àquela considerada central, cujo valor é assumido como 10 (COSTA, 2021).

O parâmetro adicional é dado pela seguinte expressão:

$$L_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (36)$$

A contribuição residual para a energia livre de Gibbs em excesso e para o coeficiente de atividade são definidos pelas seguintes expressões:

$$\frac{G_R^E}{RT} = - \sum_i q'_i x_i \ln \left(\sum_j \theta'_j \tau_{ji} \right) \quad (37)$$

$$\ln \gamma_i^R = q' \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1} \theta'_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1} \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1} \theta'_k \tau_{kj}} \right] \quad (38)$$

Onde τ_{ji} é o parâmetro de interação binário, definido por:

$$\tau_{ji} = \exp(-a_{ji}/T) \quad (39)$$

e a fração de área modificada é representada de forma semelhante àquela sem modificação:

$$\theta_i' = \frac{q_i' x_i}{\sum_j q_j' x_j} \quad (40)$$

Caso não se deseje levar em conta a modificação introduzida por Anderson, basta fazer $\theta_i' = \theta$ para as Equações (37) e (38).

3.3 Extração líquido-líquido

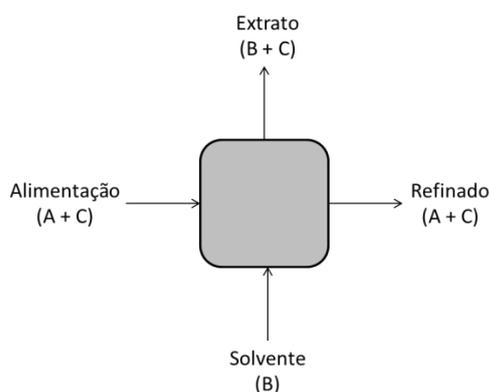
Para que ocorra a transferência de um ou mais componentes pertencentes a uma mistura, essa é submetida ao contato com uma outra fase, a fim de que seja gerado um gradiente, responsável por provocar o processo de transferência de massa. O conjunto de fases pode ser constituído por quaisquer estados da matéria, sejam gasoso, sólido ou líquido. Para o caso da extração líquido-líquido, em particular, tem-se o contato entre duas fases líquidas relativamente distintas quimicamente. Essa diferença de natureza é exatamente o motivo para que ocorra o processo de separação. Neste caso, a extração ocorre de forma indireta a partir da adição de solvente(B) para promover a retirada de um soluto(C) da solução do diluente(A).

A presença de uma segunda fase, e a conseqüente formação de um sistema ternário pelos três componentes mencionados acaba por aumentar a complexidade da operação o que irá necessitar da utilização de passos adicionais para a recuperação desse solvente (AZEVEDO e ALVES, 2017; GEANKOPLIS, 2003).

A extração é empregada nos casos em que a destilação, ou outro método direto, se apresente antieconômico ou impraticável (COSTA, 2021). Alguns casos em que a extração é empregada, de acordo com Caldas (1985):

- Os componentes são relativamente não-voláteis;
- Os componentes têm baixa volatilidades relativas;
- Os componentes são sensíveis a temperatura requerida para a separação;
- Os componentes foram azeótropo;
- Os componentes têm pontos de ebulição próximos.

Figura 7 - Estágio em correntes cruzadas de uma extração líquido - líquido.



Fonte: autoria própria.

Em um processo de extração típico, apenas 3% do custo de operação estão no extrator, estando os 97% nas operações destinadas à recuperação do solvente. Dessa maneira, é muito importante que no momento de projeto da operação, a sustentabilidade sempre seja priorizada pelo projetista, reduzir, dessa forma, gastos excessivos de energia, bem como evitando possíveis danos à natureza decorrentes do contato dos efluentes do processo com a natureza, podendo-se optar por processos ecologicamente mais adequados a exemplo daqueles os quais utilizam solventes iônicos, ou fluidos supercríticos, em contrapartida aos nocivos solventes orgânicos (AZEVEDO e ALVES, 2017).

Além desse critério ecológico, outros pontos relativos ao solvente devem ser considerados, a fim de que ocorra um bom desempenho para a operação de extração líquido-líquido, os quais (AZEVEDO e ALVES, 2017):

- Baixa solubilidade no diluente;
- Grande diferença de densidade em relação ao diluente, de modo a facilitar a separação de fases;
- Elevada razão de distribuição do soluto entre a fase extrato e a fase refinado, isto é, o soluto deve ter uma maior afinidade para o solvente do que para o diluente;

- A afinidade entre o soluto e o solvente deve ser apenas a necessária para assegurar uma transferência de massa eficiente. Uma afinidade excessiva pode resultar numa grande dificuldade de separação posterior entre o soluto e o solvente;
- Ter uma volatilidade diferente daquela do soluto, para facilitar a sua recuperação posterior por destilação;
- Ter uma pressão de vapor baixa, a fim de que a operação possa ser realizada a uma pressão próxima à ambiente, também para facilitar a separação, reduzir a perda por volatilização, e facilitar a transferência de massa. Deve ter, igualmente, uma temperatura de fusão baixa, para facilitar o seu manuseamento e armazenamento;
- Não ser corrosivo, para permitir que a construção do extrator use materiais convencionais, a exemplo do aço inoxidável. É conveniente, também, que sua toxicidade seja nula ou baixa, e que não seja inflamável para permitir uma manipulação menos perigosa;
- Não deve ter tendência para a formação de lamas na interface entre os dois líquidos;
- Não ser dispendioso.

Como foi mencionado, a extração pode ocorrer com correntes de diluente e solvente imiscíveis, o que aproxima a resolução da operação à de um processo de absorção ou dessorção. Ocorre, contudo, que o caso mais frequente na extração de líquidos desses compostos serem apenas parcialmente miscíveis. As abordagens seguintes tratarão desse último caso em específico (AZEVEDO e ALVES, 2017).

3.3.1 Extração líquido-líquido em estágio único

O caso mais simples para a extração ocorre em um único estágio de equilíbrio, como apresentado na Figura 7. Numa situação real, segundo Azevedo e Alves (2017), são geralmente conhecidas as características da corrente de alimentação, designadamente a sua vazão e as suas composições iniciais, x_A^F e x_C^F (e, eventualmente, x_B^F) e a composição da corrente tratada ao final do processo $x_{A,1}$. A vazão de solvente S é, em geral, uma variável a determinar, a qual irá determinar a vazão e composição da corrente de extrato na saída do estágio. Quando a corrente de solvente não entrar pura na operação, a sua composição deve ser determinada.

A corrente rica em diluente é a corrente de alimentação (F), da qual será extraído o soluto na operação; a outra corrente, constituída pela solvente (S), será o agente indireto de transferência para remoção do soluto. Após o contato entre essas duas correntes no interior do estágio de extração, e a conseguinte transferência de soluto da corrente rica em diluente para aquela rica em solvente, formam-se duas novas correntes, nomeadamente o refinado (R), rico em diluente, e o extrato(E), rico em solvente. A Figura 7 representa esquematicamente o processo de extração em um estágio único. A etapa de mistura das correntes de entrada está implícita no esquematização (AZEVEDO e ALVES, 2017; TREYBAL, 1980).

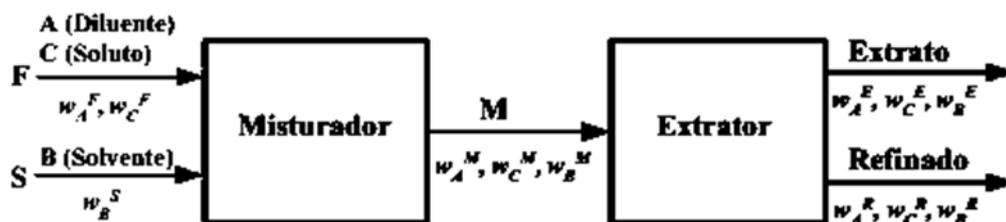
A resolução desse problema pode ser realizada a partir de uma abordagem gráfica, e a partir de uma abordagem numérica, utilizando os modelos de atividade citados anteriormente, para estabelecer as condições de equilíbrio líquido-líquido. Como este trabalho faz a aplicação dessa segunda opção, a primeira não será abordada (COSTA, 2021; AZEVEDO e ALVES, 2017).

3.3.1.1 Solução numérica para a extração em estágio único

O procedimento computacional desenvolvido foi adaptado do material de aula reportado por Costa (2021).

Suponha o processo de extração apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Exemplo genérico de extração líquido - líquido em um único estágio.



Fonte: COSTA, 2021.

A resolução numérica envolve, primeiramente os balanços globais para as correntes que entram e saem do misturador que antecede o extrator, e para as correntes que saem do extrator. Considerando que não ocorra reação na operação, tanto o balanço molar, quanto o de massa podem ser feitos. Neste desenvolvimento, serão considerados balanços de massa. Assim:

$$F + S = M = R + E \quad (41)$$

Em seguida, é feito um balanço de massa parcial para o soluto e outro para o diluente:

$$Fw_C^F + Sw_C^S = Mw_C^M = Rw_C^R + Ew_C^E \quad (42)$$

$$Fw_A^F + Sw_A^S = Mw_A^M = Rw_A^R + Ew_A^E \quad (43)$$

Para os quais são obtidas as frações de A e C na corrente após a mistura:

$$w_C^M = \frac{Fw_C^F + Sw_C^S}{F + S} \quad (44)$$

$$w_A^M = \frac{Fw_A^F + Sw_A^S}{F + S} \rightarrow w_A^M = \frac{Fw_A^F}{F + S}, \quad w_A^S = 0 \quad (45)$$

O segundo passo na Equação (45) ocorrerá para o caso do solvente estar puro.

A fração de B na mistura é, então, obtida pela seguinte expressão:

$$w_B^M = w_A^M + w_C^M \quad (46)$$

Com as composições da mistura, pode-se proceder ao cálculo das correntes de refinado e extrato a partir do método de resolução numérica do equilíbrio líquido-líquido, descrito anteriormente. Vale-se salientar que o cálculo dos coeficientes de atividade utiliza frações molares, de modo que as frações mássica deverão ser convertidas pela fórmula de conversão apresentada abaixo pela Equação (47):

$$x_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum_j \frac{w_j}{M_j}} \quad (47)$$

onde M_i é a massa molar para o componente i .

A resolução do equilíbrio líquido-líquido utilizando frações molares irá fornecer resultados em base molar. Para retornar à base mássica, deve ser utilizada a Equação (48).

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_j x_j M_j} \quad (48)$$

A partir da Equação (42), pode-se obter a vazão de extrato, a partir das frações do soluto nas correntes de mistura, refinado e extrato:

$$E = M \frac{w_c^M - w_c^R}{w_c^E - w_c^R} \quad (49)$$

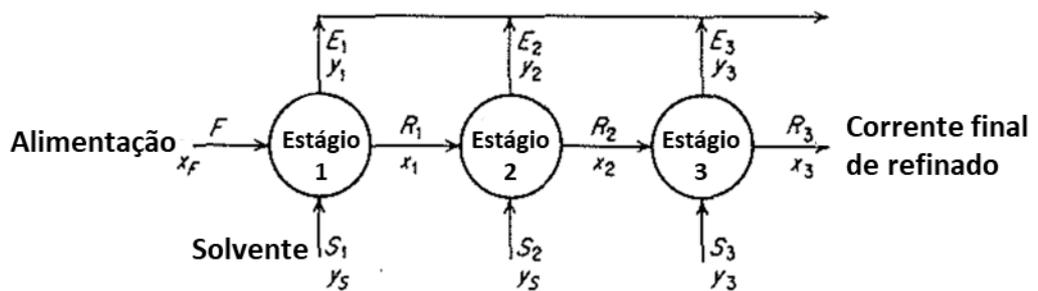
E, a partir da Equação (41), obtém-se a vazão para o refinado:

$$R = M - E \quad (50)$$

3.3.2 Extração líquido – líquido multiestágio em corrente cruzada

Esta abordagem se trata de uma mera extensão do que foi discutido no tópico anterior. Portanto, as correntes de refinado são misturadas com solvente fresco, e essas misturas são submetidas à operação, como pode ser visualizado na Figura 9 (AZEVEDO e ALVES, 2017; TREYBAL, 1980).

Figura 9 - Extração líquido-líquido multiestágio em correntes-cruzadas.



Fonte: Adaptado de TREYBAL, 1980.

Este problema pode ser resolvido tanto de forma gráfica, como numérica. Ambas envolvem processos iterativos, repetindo em cada iteração o que é descrito para um estágio único, até que se atinja o número de estágios desejado, ou uma composição final para a corrente de refinado.

3.3.2.1 Solução numérica para a extração multiestágio em correntes cruzadas

O método de solução numérica para o caso da extração multiestágio em correntes cruzadas é uma mera extensão daquela para o caso de um único estágio. É feito, portanto, um cálculo iterativo, repetindo os cálculos de um estágio único para n estágios. A única diferença está na corrente de alimentação para cada prato após o inicial, que corresponde à corrente de refinado do prato anterior.

Portanto, o processo é realizado, utilizando as Equações (41) a (49), apenas alterando a corrente de alimentação para a de refinado do estágio anterior. As Equações para o prato n são representadas da seguinte forma:

$$R_{n-1} + S_n = M_n = R_n + E_n \quad (51)$$

$$R_{n-1}w_C^{R_{n-1}} + S_nw_C^{S_n} = M_nw_C^{M_n} = R_nw_C^{R_n} + E_nw_C^{E_n} \quad (52)$$

$$R_{n-1}w_A^{R_{n-1}} + S_nw_A^{S_n} = M_nw_A^{M_n} = R_nw_A^{R_n} + E_nw_A^{E_n} \quad (53)$$

$$w_C^{M_n} = \frac{R_{n-1}w_C^{R_{n-1}} + S_nw_C^{S_n}}{R_{n-1} + S_n} \quad (54)$$

$$w_A^{M_n} = \frac{R_{n-1}w_A^{R_{n-1}} + S_nw_A^{S_n}}{R_{n-1} + S_n} \rightarrow w_A^{M_n} = \frac{R_{n-1}w_A^{R_{n-1}}}{R_{n-1} + S_n} \quad (55)$$

$$E_n = M_n \frac{w_C^{M_n} - w_C^{R_n}}{w_C^{E_n} - w_C^{R_n}} \quad (56)$$

$$R_n = M_n - E_n \quad (57)$$

3.4 Fortran 90/95

Fortran é uma linguagem de programação frequentemente utilizada no meio científico, de acordo com Jorgensen (2018). O nome Fortran é oriundo da contração de *FORMula TRANslation*, o que em português significaria algo como “tradução de fórmula”, tendo sido desenvolvida especificamente para a solução de problemas científicos e problemas computacionais de engenharia. Atualmente, novembro de 2021, a linguagem assume a 19ª

posição na lista de linguagens mais utilizadas da Tiobe, em ritmo discreto de ascensão (TIOBE SOFTWARE BV, 2021c).

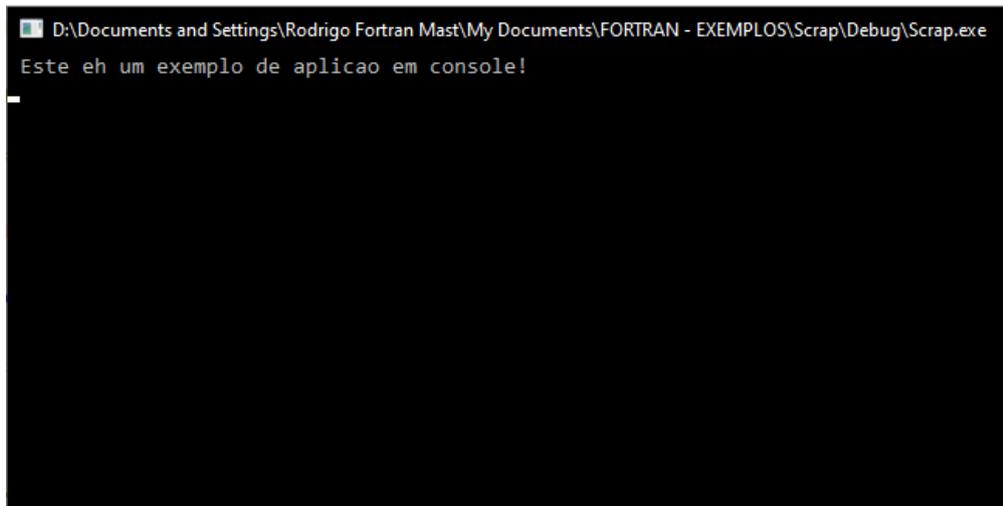
A versão 90 do Fortran, publicada em 1991, veio como uma forma de desenvolver a linguagem, ao contrário de suas atualizações anteriores, cujos objetivos principais foram de padronizá-la. Foram, portanto introduzidos novos recursos à linguagem, os quais se basearam em experiências de outras linguagens. Sua concepção foi focada na utilização de *arrays*: desde operações, atribuições, seções de *arrays* a procedimentos intrínsecos voltados tanto à manipulação de arrays, como à sua alocação dinâmica. Entre tantos outros recursos, essa versão também introduziu à linguagem a estrutura de seleção de casos (*select case*), que aliada a toda a abordagem com *arrays*, torna o código muito mais enxuto. A versão 95 da linguagem trouxe consigo principalmente a introdução em sua estrutura do código base de alta performance ao Fortran 90 (*High performance Fortran - HPF*), em substituição à antiga base de sua versão anterior, que mantinha códigos em Fortran 77. Com essa alteração a linguagem se tornou capaz de tratar problemas envolvendo grandes volumes de dados (METCALF e REID, 1999).

3.5 Aplicações em windows32 api

Os sistemas operacionais Windows partilham uma interface de programação de aplicação (API, *Application Programming Interface* em inglês) comum, geralmente designada por Win32. Essa API de programação é constituída por um elevado número de serviços ou funções, definidos utilizando a programação C. Esses recursos disponíveis pelo sistema operacional tanto podem ser utilizados em aplicações no modo console, para o qual o programa é apresentado na tela de prompt do Windows, como em interfaces gráficas para usuário (SIMON, 1998). Exemplos desses dois tipos de aplicações podem ser visualizados na Figura 10 e na Figura 11, respectivamente, sendo essa última uma captura de tela de um programa disponíveis na pasta de exemplos do ambiente de desenvolvimento Compaq Visual Fortran ® (CVF).

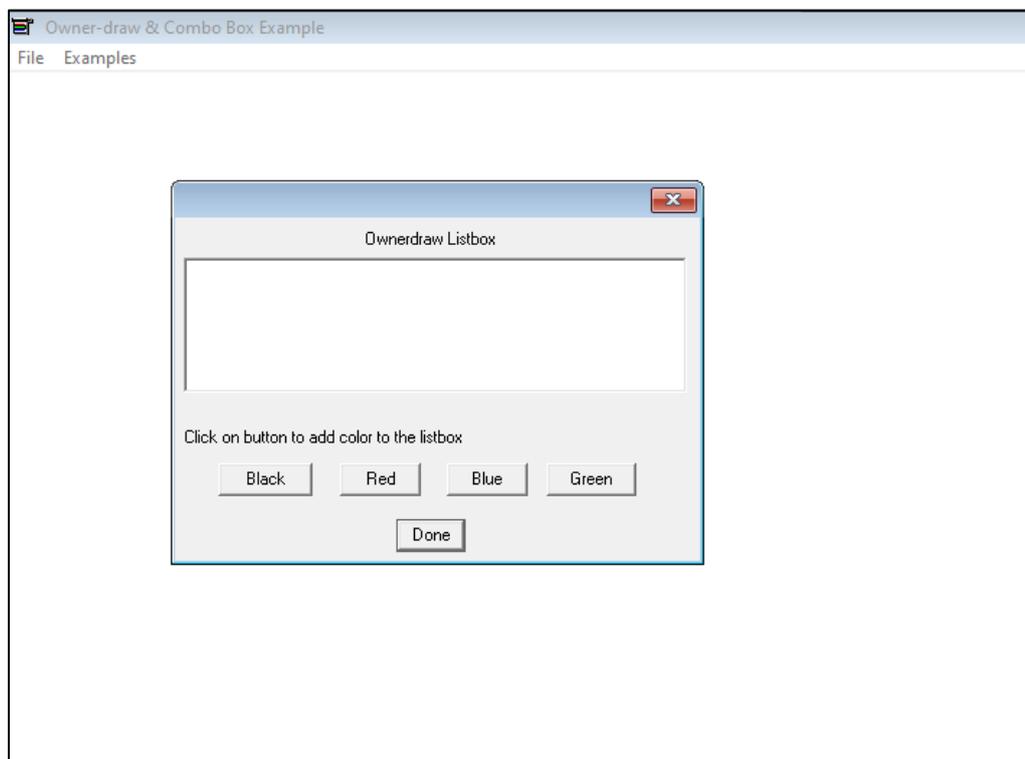
Apesar de serem recursos disponíveis em linguagem de programação C, ambientes de desenvolvimento, como o CVF, disponibilizam códigos para interfacear o C com outras linguagens. O CVF em especial disponibiliza uma interface entre Fortran e C para utilização da API do windows (LAWRENCE, 2002).

Figura 10 - Exemplo de aplicação em console.



Fonte: autoria própria.

Figura 11- Exemplo de aplicação em janela.



Fonte: autoria própria.

3.5.1 Código das aplicações em windows 32 api

O código de uma aplicação em API Windows 32 deve conter duas funções básicas: (LAWRENCE, 2002):

- WinMain() – Ponto de partida dos programa em aplicação em API Windows 32. Nesta função, uma classe do tipo janela é registrada; uma janela principal é criada e exibida; e um ciclo para envio e recebimento de mensagens da janela é iniciado. As mensagens submetidas a esse janela serão enviadas para a segunda função básica descrita abaixo.
- MainWndProc() – Esta função é responsável por processar as mensagens recebidas pela janela principal. Em sua estrutura haverá uma estrutura de seleção de casos para cada tipo de mensagem recebida.

Além dessas duas, o usuário pode adicionar funções adicionais para manipular as mensagens de outras janelas, bem como de caixas de diálogo criadas.

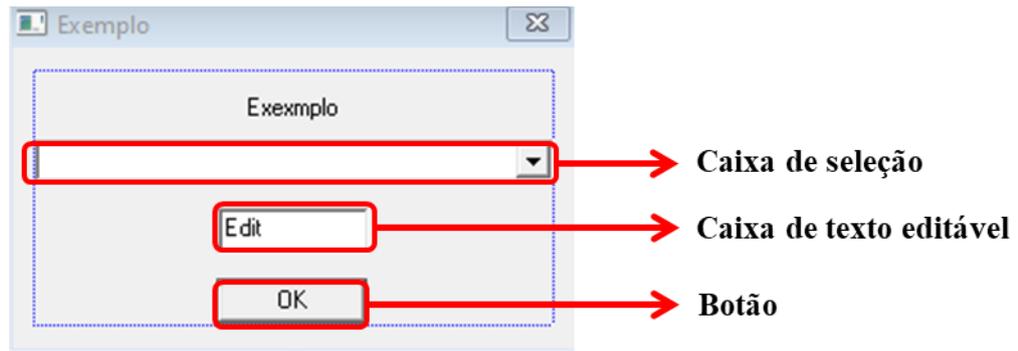
É importante ressaltar que uma aplicação em api windows 32 não possui um escopo do tipo *program*. Esse escopo principal é substituído pela função WinMain() (LAWRENCE, 2002).

3.6 Caixas de diálogo

As caixas de diálogo são estruturas interativas de entrada e saída de aplicações com recursos gráficos. Podem ser de dois tipos: modais (*modals*) ou amodais (*modeless*), sendo a primeira um tipo que, ao ser executada, todo o restante da aplicação para, até que a caixa seja fechada. Isso implica em o usuário poder apenas interagir com ela, mesmo que haja outras janelas, ou outras caixas na tela. A segunda, por outro lado, pode ser utilizada simultaneamente a outros elementos na janela (COMPAQ COMPUTER CORPORATION, 2001; LAWRENCE, 2002).

As caixas contêm elementos chamados por **controles** em sua estrutura, com os quais o usuário irá interagir e fornecer entradas, ou verificar saídas. Por exemplo botões, caixas de texto editáveis, caixas de seleção, como pode ser visto na Figura 12.

Figura 12 - Exemplo de controles básicos.



Fonte: autoria própria.

As interações do usuário com esses elementos promoverão o envio de certas mensagens para a janela. Duas mensagens importantes são:

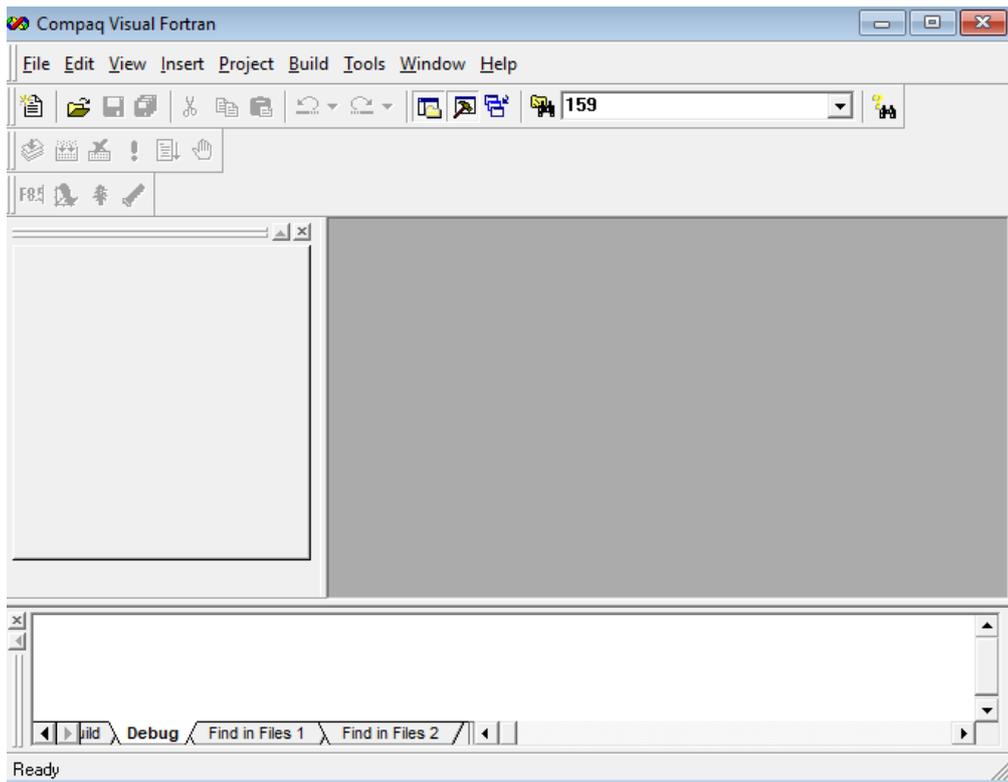
- BN_CLICKED – mensagem enviada quando um controle é clicado pelo usuário.
- CBN_SELCHANGE – mensagem enviada quando um usuário altera a seleção em uma caixa de seleção.

3.7 Ambiente de desenvolvimento compaq 6.6c

O ambiente de desenvolvimento integrado (IDE – *Integrated Development Environment*, em inglês) Compaq Visual Fortran 6.6c é uma aplicação que organiza o desenvolvimento de projetos de programação em linguagem de programação Fortran. Uma IDE, por sua vez, consiste em um programa rico em recursos que dá suporte a muitos aspectos do desenvolvimento de software (COMPAQ COMPUTER CORPORATION, 2001; MICROSOFT, c2021).

A IDE do Compaq pode ser visualizado na Figura 13.

Figura 13 - Tela do Compaq 6.6c.



Fonte: Aatoria própria.

4 METODOLOGIA

Inicialmente, foram desenvolvidas as funções e sub-rotinas responsáveis pelos cálculos propriamente ditos do programa em aplicações do tipo console em Fortran 90/95. Após verificar os resultados para cada cálculo, fez-se a incorporação desses a uma aplicação Windows em Fortran 90/95 utilizando a interface de desenvolvimento (IDE – *Interface developing enviroment*) Compaq v.6.6c ®. Vale-se salientar que os valores dos parâmetros de Van der Waals foram retirados do material fornecido por Prausnitz *et al* (1980), e os parâmetros de interação binários do material fornecido por Sorensen e Arlt (1980), ambos disponíveis no Anexo D – Valores dos parâmetros relativos de van der waals e dos parâmetros de interação para a equação de uniuquac deste texto.

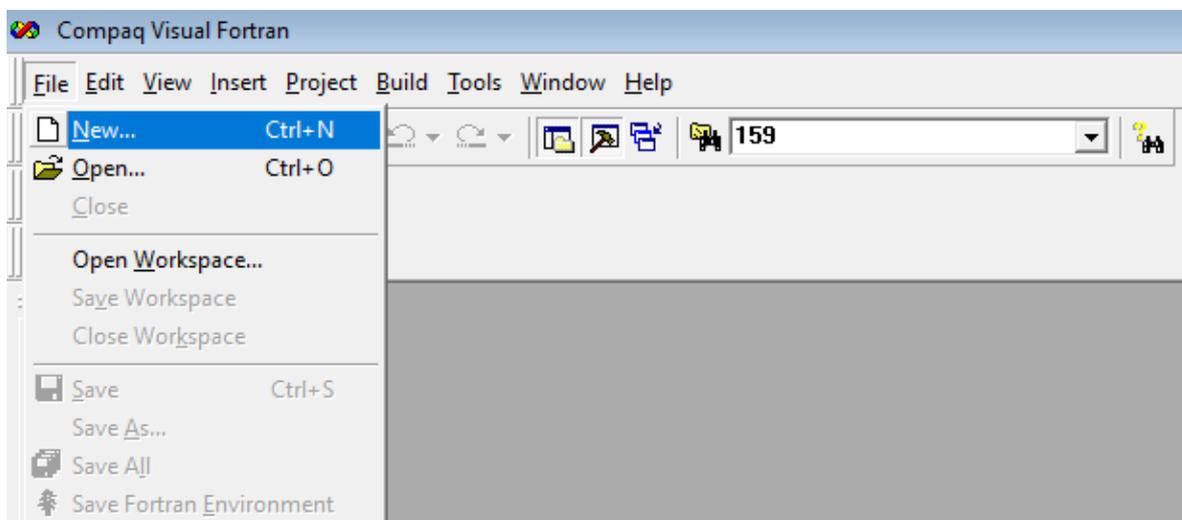
Nas sessões seguintes serão apresentados alguns roteiros orientando à criação desses dois tipos de aplicações mencionados acima, bem como um roteiro para criação das caixas de diálogo, bem como a função responsável por controlar o seu funcionamento. Por razão de manter o código da aplicação desenvolvido neste trabalho sob sigilo, os roteiros apresentarão um passo-a-passo genérico para desenvolver estruturas importantes de um programa em janela. Para maiores detalhes, o leitor pode consultar o livro-texto de Lawrence (2003).

4.1 Aplicação do tipo console em fortran 90/95 no compaq v.6.6c ®.

O roteiro para a criação de uma aplicação em console no Compaq v.6.6c ® é bastante simples:

Após abrir o programa, clique no primeiro item do menu, a opção File, e selecione a opção New... .

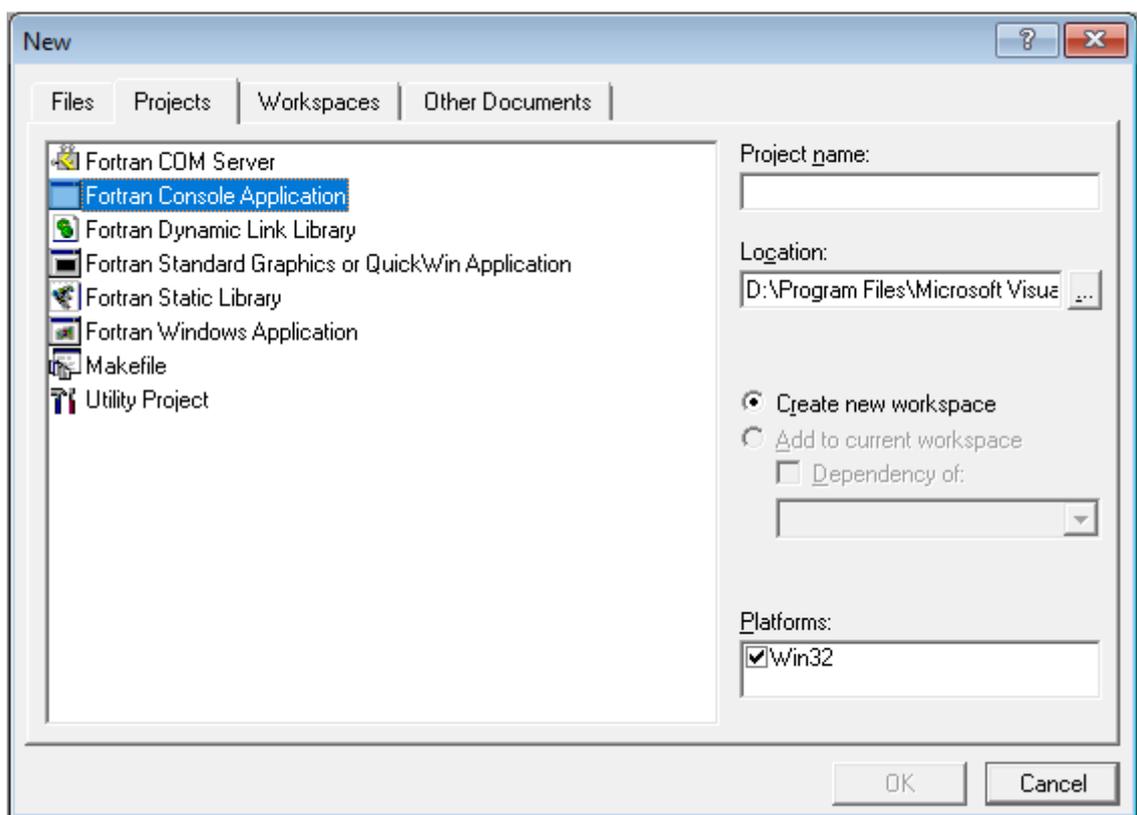
Figura 14 - Menu para criação de um novo projeto no Compaq 6.6c.



Fonte: Autoria própria.

Após apertar na opção *New...*, irá aparecer a seguinte caixa de diálogo, para selecionar o tipo de projeto a ser criado. Nesta tela, deve ser escolhida a opção “*Fortran Console Application*”. Perceba também a presença do campo “*Project name*”, no qual deve ser inserido o nome escolhido para o projeto antes de prosseguir. O botão Ok só estará habilitado após nomear o projeto.

Figura 15 - Caixa de diálogo para seleção do tipo de projeto a ser criado.



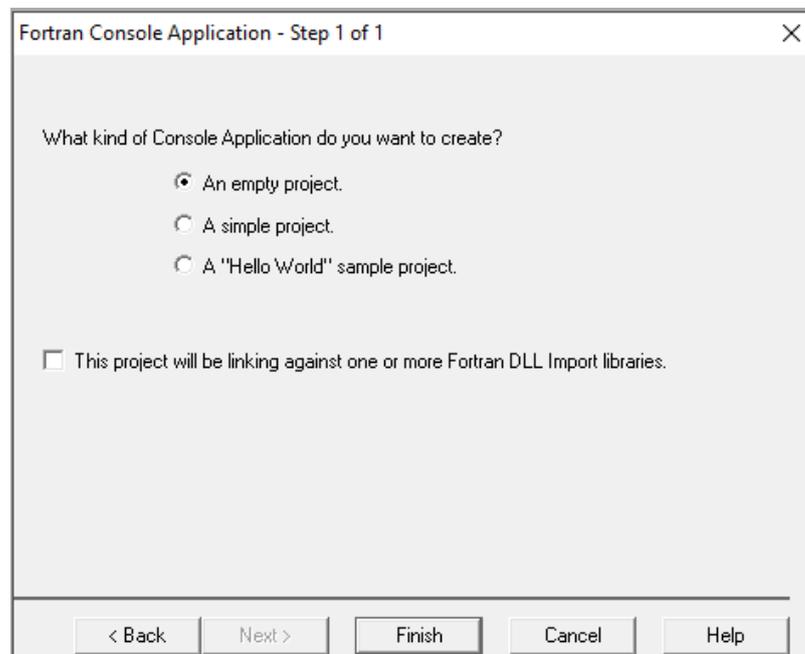
Fonte: Autoria própria.

Após apertar no botão ok da caixa de diálogo apresentado na Figura 15, a caixa de diálogo que irá aparecer na tela será aquela apresentada na

Figura 16. Nesta etapa, o usuário poderá escolher se o arquivo principal do seu projeto estará preenchido com um código padrão, ou não. Caso escolha a primeira opção, “*An empty project*”, o arquivo será criado completamente vazio; caso escolha a segunda opção, “*A simple project*”, o arquivo será criado com um escopo básico do tipo PROGRAM, mas não haverá qualquer código em seu interior; caso escolha a última opção, “*A ‘Hello world’ sample project*”, será criado um arquivo com um escopo básico do tipo PROGRAM, mas com um

comando de impressão com saída padrão para a tela, no caso a partir do console do *windows*, a tela de *prompt* de comando, bastante semelhante ao que é apresentado na Figura 10.

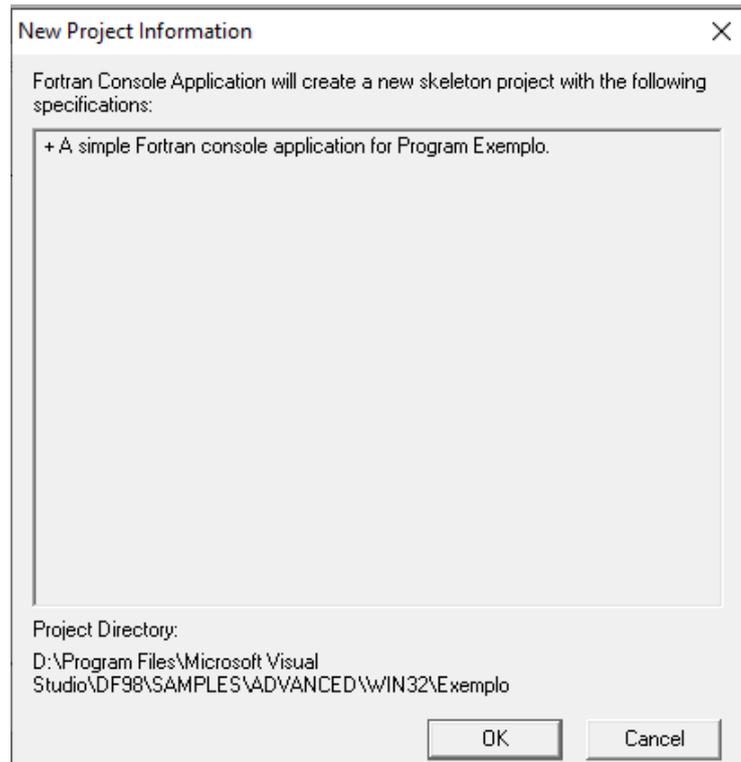
Figura 16 - Tela para escolher como o arquivo principal do projeto será concebido.



Fonte: Autoria própria.

Para finalizar o processo de criação, basta clicar no botão “*Finish*”, e “*OK*” na caixa de diálogo seguinte, apresentada na Figura 17.

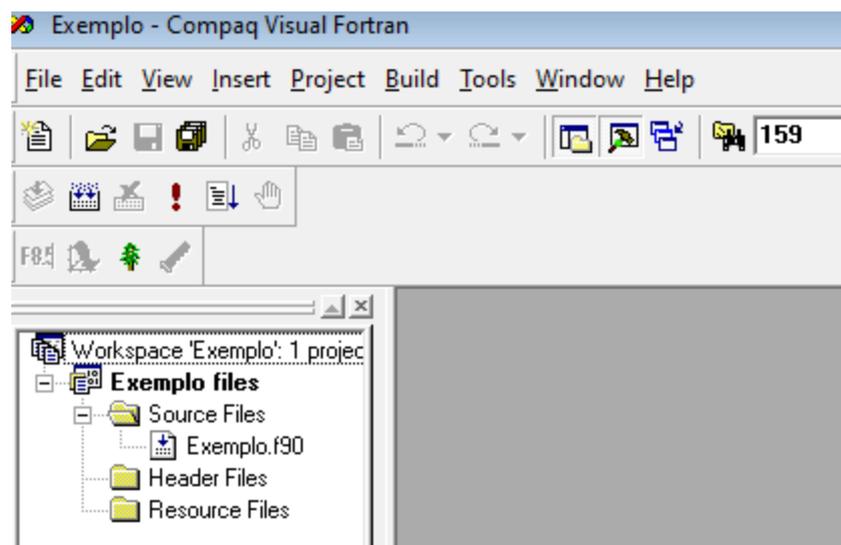
Figura 17 - Tela final no processo de criação do projeto.



Fonte: Autoria própria.

O seu arquivo principal *.f90 estará na pasta “*Source Files*” do projeto, como pode ser visualizado na Figura 18.

Figura 18 - Explorador de arquivos do Compaq.

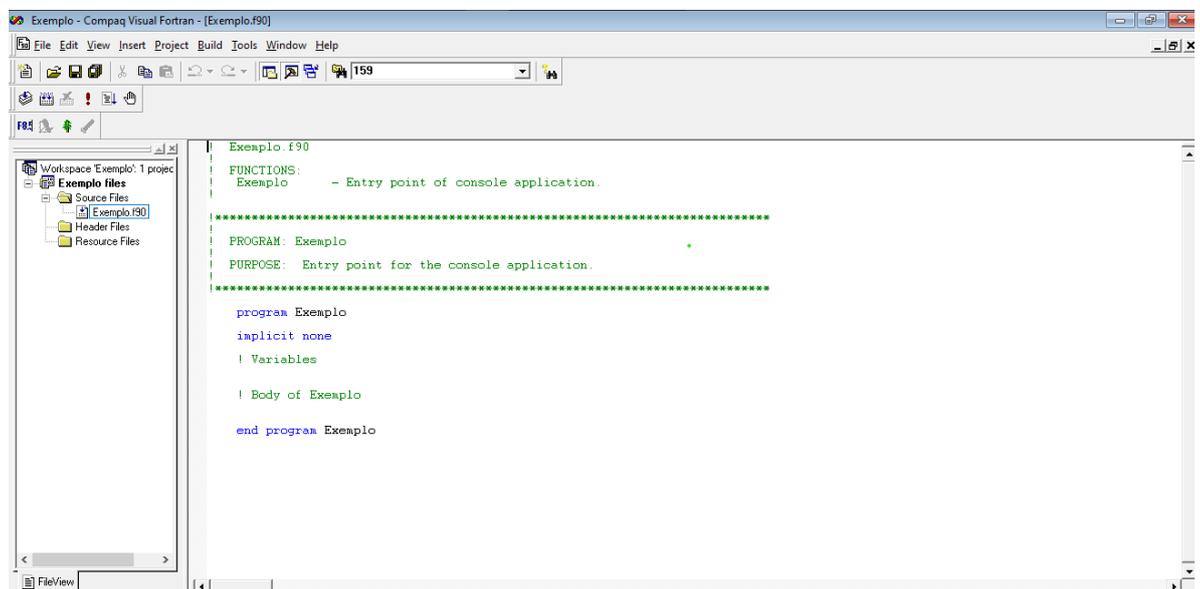


Fonte: Autoria própria.

Para inserir o código para a sua aplicação, basta clicar duas vezes no arquivo de formato *.f90 na pasta “*Source Files*”, e digitar os comandos na tela branca que surgiu, como pode ser visto na Figura 19.

Este tipo de aplicação não foi utilizada no programa final deste trabalho, mas apenas com o fim de testar os cálculos do programa final, visto que o método de exibição de resultados é bastante simples, o que facilita a avaliar se a computação dos resultados está adequada, ou não.

Figura 19 - Exemplo de ambiente de edição para código do Compaq.



Fonte: Autoria própria.

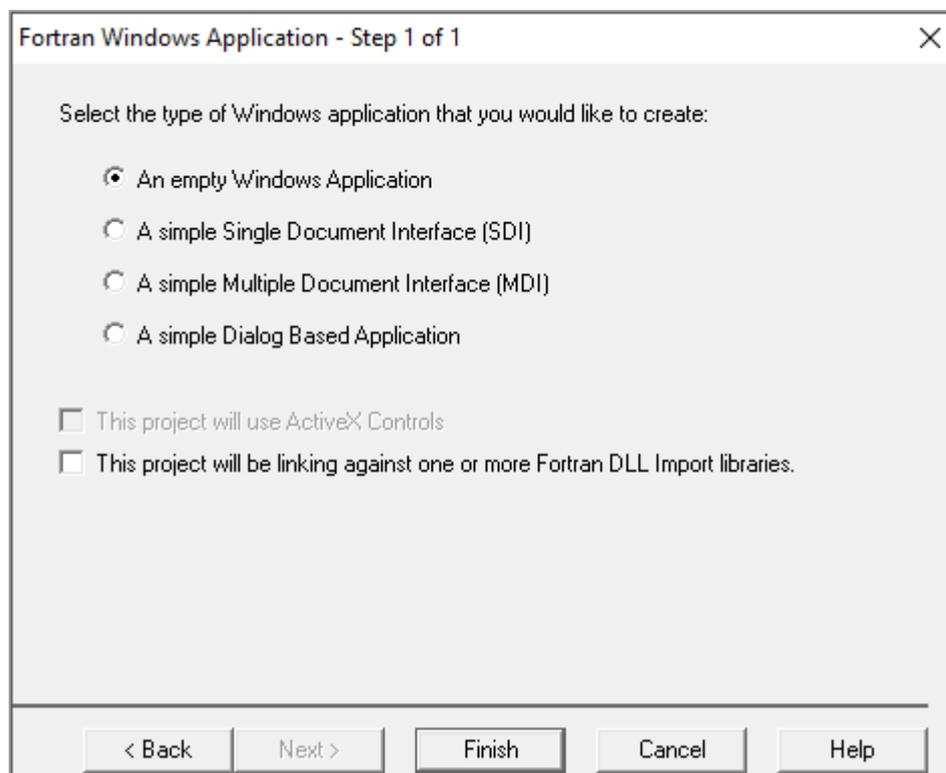
4.2 Aplicação windows no compaq 6.6c

O processo de criação desse tipo de aplicação tem uma certa semelhança àquele apresentado na sessão anterior. Os primeiros dois passos serão os mesmos, salvo a escolha do

tipo de projeto apresentada na Figura 15, devendo-se escolher a opção de “*Fortran Windows Application*”.

A tela seguinte irá apresentar quatro opções, como pode ser visto na Figura 20. Podem ser vistas quatro opções. A primeira “An empty Windows Application” criará uma aplicação em janela Windows, porém com o arquivo principal de código em branco; a segunda opção, “A simple Single Document Interface (SDI)” irá criar um projeto em janela windows com um código padrão, sendo o detalhe especial para essa opção o fato de que a aplicação criada estará restrita a exibir uma única janela; a terceira opção, “A multiple Single Document Interface (MDI)” irá criar um projeto em janela windows com um código padrão responsável por criar uma aplicação que suporta mais de uma janela. A última opção criará um projeto que irá suportar a aplicação de caixas de diálogo. Como o tipo de aplicação desenvolvida neste trabalho foi uma *SDI*, o passo seguinte será aquele respectivo a opção de criação desse modelo de projeto.

Figura 20 - Opção para criação da aplicação em janela.



Fonte: Autoria própria.

A tela exibida após apertar no botão “*Finish*” será a mesma caixa de diálogo final do roteiro anterior, apresentada na Figura 17.

4.3 Criação das caixas de diálogo

A criação de caixas de diálogo envolve duas etapas:

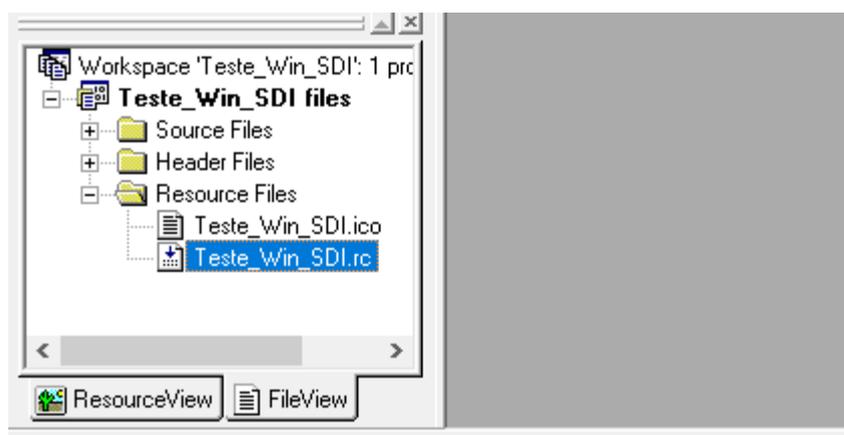
- A criação da aparência da caixa-de-diálogo;
- A implementação do código para tornar a caixa funcional.

4.3.1 Criação da aparência da caixa-de-diálogo

A criação da aparência das caixas pode ser feita a partir do editor de recursos (*Resource Editor*) do Compaq. Geralmente, aplicações do tipo janela já possuem alguns recursos implementados automaticamente no momento da criação do projeto, nomeadamente o menu da janela, o ícone da janela e uma caixa-de-diálogo para a opção de ajuda (*Help*) do menu. Considerando esse tipo de aplicação, o processo para adicionar uma nova caixa segue:

Para acessar a pasta de recursos, pode-se clicar duas vezes no arquivo *.rc na pasta *Resource Files*, ou na aba *ResourceView* do explorador de arquivos, como pode ser visto na

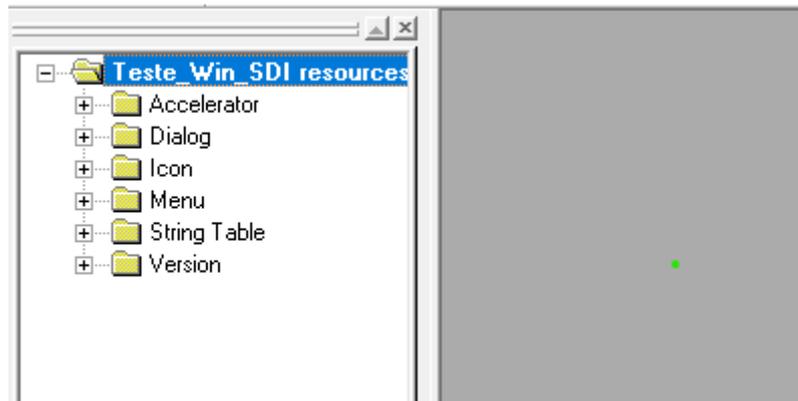
Figura 21 - Explorador de arquivos do Compaq para ir aos recursos.



Fonte: Autoria própria.

A pasta com os recursos do programa apresenta diretórios para cada tipo de recurso, como pode ser visto na Figura 22.

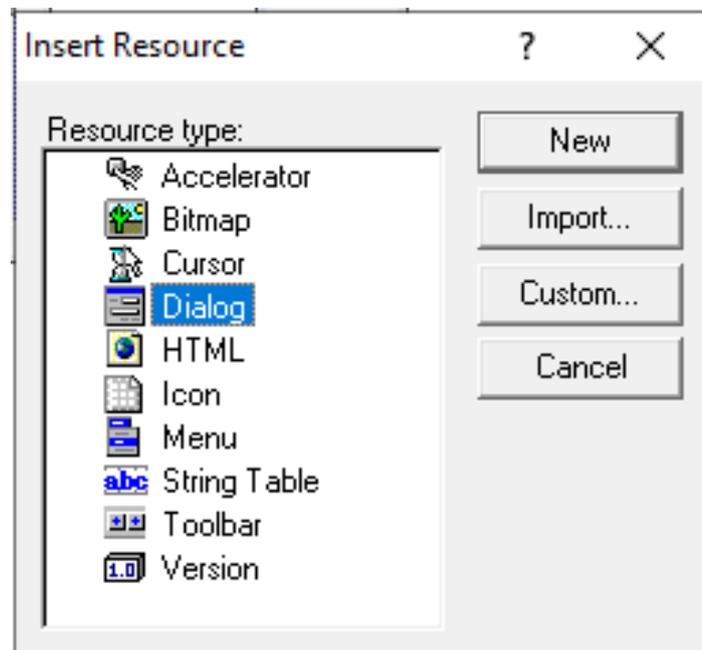
Figura 22 - Explorador de arquivos na pasta de recursos.



Fonte: Autoria própria.

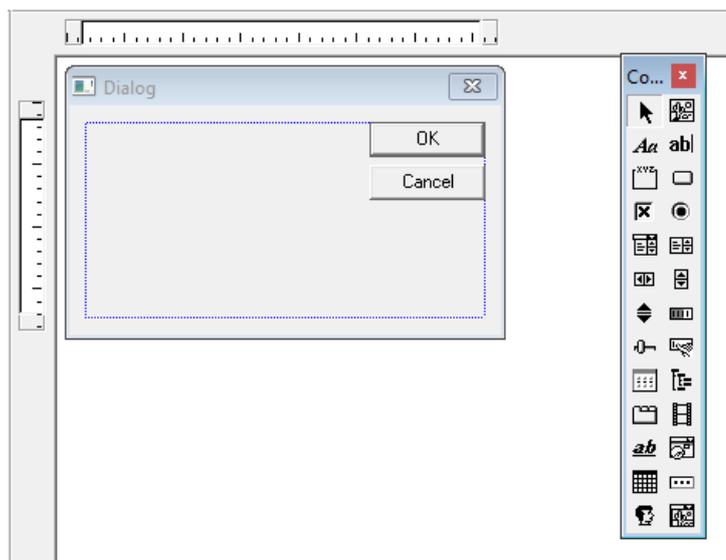
Para inserir uma caixa aos recursos da janela, deve-se clicar com o botão direito do mouse, e escolher a opção “*Insert Dialog*”, ou na opção “*Insert...*”. Caso se tenha escolhida essa opção, a tela seguinte será a que está exibida na Figura 23, na qual basta que se escolha a opção *Dialog*, e se aperte no botão *New*, e um modelo padrão de caixa de diálogo aparecerá na área de edição, como pode ser visto na Figura 24; caso se tenha escolhida aquela opção, *Insert Dialog*, será exibida diretamente a tela de edição com a caixa básica, como pode ser visto na Figura 24.

Figura 23 - Caixa para criação de recursos no projeto.



Fonte: Autoria própria.

Figura 24 - Modelo básico de caixa de diálogo.



Fonte: Autoria própria.

Neste ponto podem ser adicionados controles à caixa, bastando arrastar qualquer um daqueles dispostos na palheta de controles, como pode ser visto na Figura 24, ao lado da caixa de diálogo.

4.3.2 Implementação do código para as caixas de diálogo

Para que as caixas de diálogo sejam funcionais, é necessário implementar o código responsável por torná-las sensíveis a interações com o usuário. Para as aplicações Windows, as funções responsáveis por tornar as caixas ativas têm o padrão de escrita, como pode ser visualizado na Figura 25.

A função deverá conter esses quatro argumentos de entrada, `hwnd`, `msg`, `wParm` e `lParam`. O primeiro se refere a um identificador numérico da caixa de diálogo; o segundo à mensagem que irá indicar o tipo interação que o usuário realizou com a janela, e os dois restantes serão detalhes da mensagem do tipo de interação do usuário. Esses dois últimos argumentos irão depender do tipo de mensagem, então os seus formatos são bastante flexíveis, podendo, inclusive, não serem utilizados.

Figura 25 - Exemplo de função para tornar as caixas funcionais.

```

integer*4 function AboutDlgProc( hwnd, msg, wParam, lParam )
!DEC$ IF DEFINED(_X86_)
!DEC$ ATTRIBUTES STDCALL, ALIAS : '_AboutDlgProc@16' :: AboutDlgProc
!DEC$ ELSE
!DEC$ ATTRIBUTES STDCALL, ALIAS : 'AboutDlgProc' :: AboutDlgProc
!DEC$ ENDIF

integer*4 hwnd
integer*4 msg
integer*4 wParam
integer*4 lParam

```

Fonte: Autoria própria.

O escopo dessa função irá conter uma estrutura de seleção de casos, a qual irá manipular as mensagens recebidas pela função. Dois casos muito importante de mensagens para tornar uma caixa de diálogo funcional são as mensagens WM_INITDIALOG e a WM_COMMAND. Essa primeira irá selecionar o caso com o escopo de comandos que deverão ser executados assim que a caixa for aberta. Por exemplo, na Figura 26 o escopo do caso irá iniciar uma caixa de seleção, cuja atribuição é hCombo1, com um conjunto de dados do tipo char, definido por SYSTEMS; CB_INSERTSTRING se refere exatamente à mensagem enviada pelo programa à máquina para inserir esse conjunto de dados char; e a função LOC indica o endereço de memória da variável com os elementos a serem adicionados à caixa de seleção. O -1 é um parâmetros padrão para a mensagem CB_INSERTSTRING. A Figura 27 ilustra esse caso.

Figura 26 - Exemplo de escopo do caso para WM_COMMAND.

```

case (WM_INITDIALOG)
! Center the dialog over the application window
call CenterWindow (hDlg, GetWindow (hDlg, GW_OWNER))
! Message: initialize dialog box

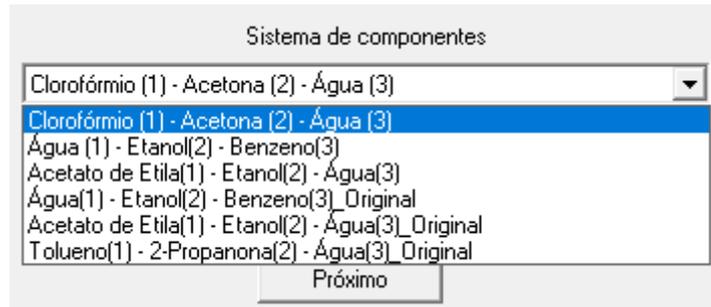
! Initializing combo box 1 itens
do i = 1,6 ! There's 5 system of components. Therefore,
! the loop must have 5 repetitions.

iret = SendMessage(hCombo1, CB_INSERTSTRING , -1, LOC(SYSTEMS(i)))
end do

```

Fonte: Autoria própria.

Figura 27 - Exemplo de *combo box* inicializada.



Fonte: Autoria própria.

A mensagem WM_COMMAND, por outro lado, é recebida mediante alguma interação com a caixa de diálogo, por exemplo um botão sendo apertado. A Figura 28 ilustra exatamente esse caso. Nessa figura, o if apresenta o caso de ou um botão, com o identificador IDOK, ou o “X” da caixa de diálogo serem apertados. Após algum desses elementos ser apertado, a caixa será sumariamente fechada.

Figura 28 - Exemplo da opção WM_COMMAND do construto *select case*.

```

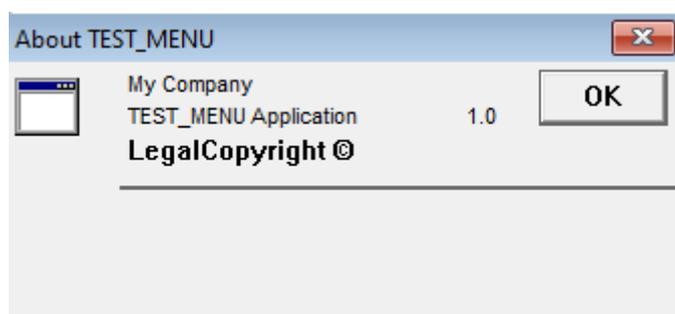
case (WM_COMMAND)                                     ! message: received a command
  if ((IAND(uParam,16#ffff) .EQ. IDOK) & !OK Selected?
      .OR. (IAND(uParam,16#ffff) .EQ. IDCANCEL)) then ! Close command?
    ret = EndDialog(hDlg, TRUE)                         ! Exit the dialog
    ret = DeleteObject (hfontDlg)
    AboutDlgProc = 1
    return
  end if

```

Fonte: Autoria própria.

A Figura 29 contém um exemplo de caixa de diálogo que pode aplicar o código apresentado na Figura 28.

Figura 29- Exemplo de caixa sobre.



Fonte: Autoria própria.

5 RESULTADOS

O programa obtido neste trabalho, chamado ELL-CC (Extração líquido-líquido em corrente cruzada), apresenta a seguinte janela principal:

Figura 30 - Janela do programa ELL-CC.

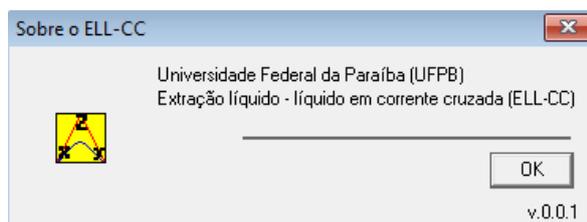


Fonte: Autoria própria.

5.1 Funcionalidades do programa

O programa apresenta duas opções principais de menu, aquela para o cálculo da extração, responsável por desempenhar todos os cálculos necessários, a partir das entradas do usuário, que seria a opção “Cálculo da extração”; e a opção “Ajuda”, que traz uma pequena caixa de diálogo indicando informações de versão e a instituição do discente responsável pela sua concepção.

Figura 31 - Caixa de diálogo da opção de Ajuda do menu do ELL-CC.



Fonte: Autoria própria.

O cálculo da extração é desempenhado em uma sequência obrigatória de três caixas, e outras caixas subsequentes, a depender da quantidade de estágios requisitada pelo usuário, como será explicado à frente.

A primeira caixa é responsável por pedir do usuário qual o sistema ternário que será estudado, e modelo de atividade, como pode ser visualizado na Figura 32.

Figura 32 - Caixa para definição dos parâmetros termodinâmicos.

Configuração dos parâmetros termodinâmicos

Sistema de componentes

Clorofórmio (1) - Acetona (2) - Água (3)

Temperatura 25.0 Unidade °C

Modelo do coeficiente de atividade UNIQUAC

1/3

Próximo

Fonte: Autoria própria.

O usuário não poderá digitar a temperatura, já que os dados no banco de dados são definidos para temperaturas determinadas.

Vale-se ressaltar que foram implementados nesta primeira versão dois sistemas ternários:

- Clorofórmio-Acetona-Água;
- CCl_4 -Acetona-Água.

Após apertar no botão próximo dessa caixa, abre-se a caixa de configurações das configurações de entrada da operação, como pode ser visto na Figura 33. Nesta caixa, pode-se escolher qual será a base para as vazões e as frações fornecidas pelo usuário. Caso o usuário escolha a opção **Massa**, tanto as frações, como as vazões serão tratados pelo programa em termos de massa.

Nesta caixa, o usuário poderá além de fornecer os valores numéricos para as vazões, bem como a unidade. Um detalhe sobre a escolha da unidade é que, caso o usuário queira

converter os dados de vazão inseridos em qualquer uma das caixas de texto, pode-se alterar a unidade na caixa de seleção ao lado, e o valor será alterada em termos da nova unidade.

O usuário também pode escolher se o solvente estará puro ou não. Caso escolha o solvente como puro, as caixas de texto para entrada das frações serão configuradas para modo leitura, ou seja, não poderão ser editadas, e será definido pelo próprio programa a fração do solvente como 1,0.

Finalmente, o usuário poderá escolher o número máximo de iterações e tolerância dos cálculos para o método numérico, bem como o número de estágios que deseja utilizar no cálculo.

Figura 33 - Caixa para configuração dos parâmetros das vazões de entrada.

Parâmetros das vazões de entrada

Medida da matéria

Massa
 Mol

Propriedades da alimentação

Xsolvente	Xsoluta	Xdiluyente	Vazão	Unidade
0.0	0.0	0.0	0.0	kg.h-1

Solvente

IMPURO
 PURO (I.E. $X_{solv} (\%) = 100 \%$)

Propriedades do solvente

Xsolvente	Xsoluta	Xdiluyente	Vazão	Unidade
0.0	0.0	0.0	0.0	kg.h-1

Opções de resultado

Nº estágio	IteMax	Tolerância
1	10	0.00001

2/3

Anterior Próximo

Fonte: Autoria própria.

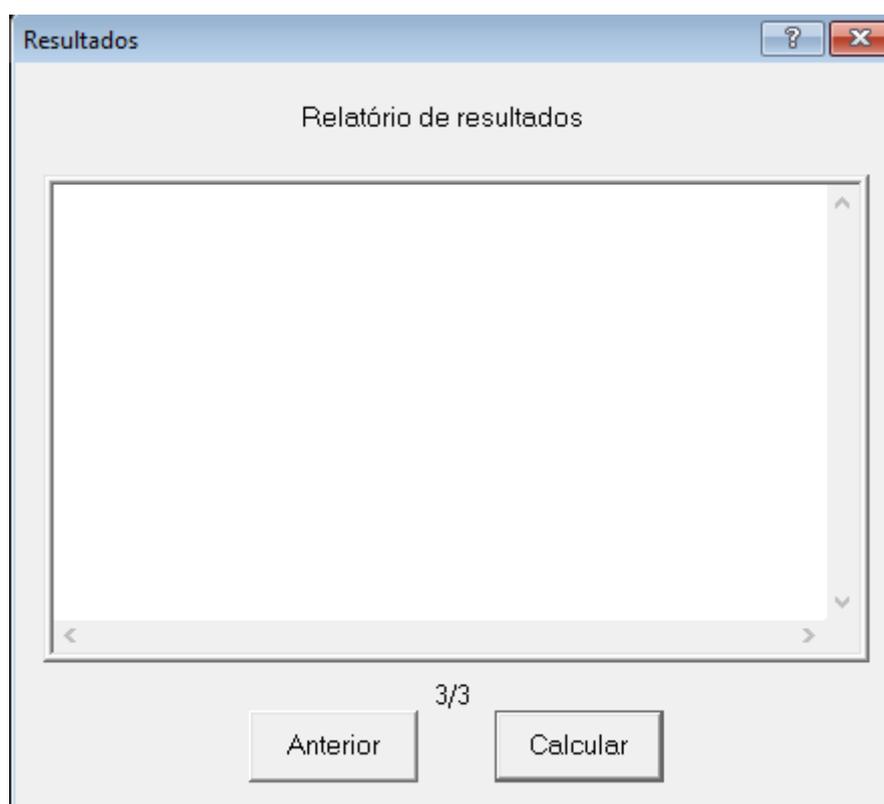
Após configurar os parâmetros da vazão de entrada, segue-se à caixa de resultados. Nesta caixa é feito o último passo para o cálculo antes da exibição dos resultados no quadro de relatório de resultados. Para realizar o cálculo, deve-se apertar o botão **calcular**. Isso irá

provocar a abertura de outra caixa de diálogo para a entrada das estimativas iniciais de número de moles na corrente de saída de base do estágio, como pode ser visto na Figura 35.

Um detalhe importante sobre esta janela de estimativa se refere a possíveis entradas inválidas que o usuário possa fornecer. Caso o usuário insira algum valor inválido, o programa irá exibir uma mensagem de erro, e irá impedir que o cálculo seja realizado, a fim de que não ocorra nenhum problema na computação dos resultados, como pode ser visto na Figura 36.

Caso o usuário queira terminar o cálculo antes de seu fim, basta que clique no “x” da caixa das estimativas, fazendo com que o programa retorne à janela de resultados, exibindo a mensagem de aviso sobre o interrompimento do cálculo, como pode ser visto na Figura 37.

Figura 34 - Caixa de diálogo dos resultado.



Fonte: Autoria própria.

Figura 35 - Caixa de diálogo para recebimento das estimativas de número de moles na base.

Estimativa da corrente de base

Faça uma estimativa da quantidade de moles de cada componente na corrente de base após a extração, com base na quantidade de moles da corrente após a mistura de alimentação e solvente.

Número de moles na mistura (M)

nSolvente	nSoluta	nDiluyente
3.956597	30.49655	65.54685

Estimativa de moles da base

nSolvente	nSoluta	nDiluyente
0.0	0.0	0.0

OK

Fonte: Autoria própria.

Figura 36 - Erro para quantidade incorreta da estimativa do número de moles de solvente na base.

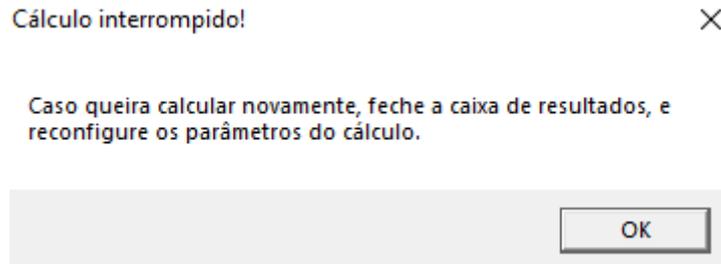
Valor incorreto para a estimativa!

Valor inseridos para a estimativa do solvente é maior que o valor de mols disponíveis.

OK

Fonte: Autoria própria.

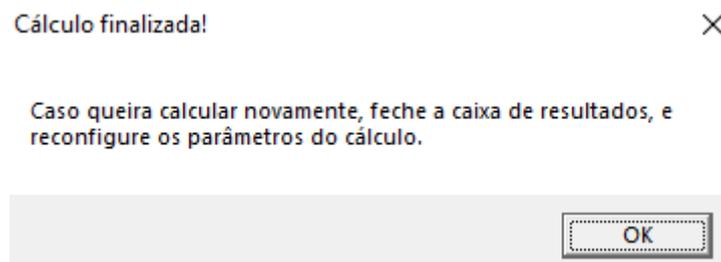
Figura 37 - Mensagem de aviso para o inter rompimento do cálculo do processo de extração.



Fonte: Autoria própria.

Inserindo valores adequados tanto para os parâmetros de precisão e iterações máximas, como para as estimativas, o programa apresentará uma mensagem indicando que os cálculos foram bem sucedidos, como pode ser verificado na Figura 38, bem como os resultados na *list box* da caixa de resultados, como pode ser verificado na Figura 39.

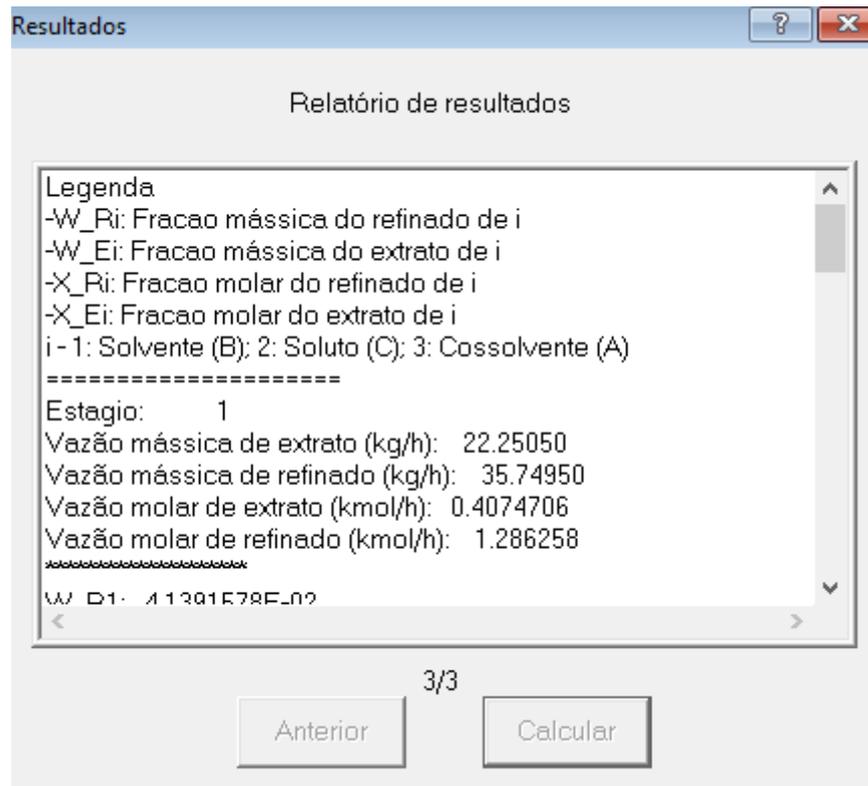
Figura 38 - Mensagem de aviso sobre o êxito ocorrido para o cálculo da extração.



Fonte: Autoria própria.

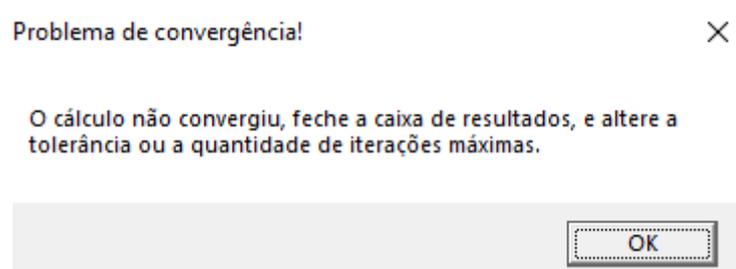
Caso, as entradas para as opções de iterações máximas ou tolerância, ou mesmo as estimativas não tenham sido as melhores possíveis, e o cálculo não venha a convergir, o cálculo será interrompido, e uma mensagem indicando que não ocorreu a convergência dos cálculos, qual seja a etapa do cálculo, o que pode ser visto na Figura 40.

Figura 39 - Caixa de resultados, após o êxito do cálculo para o processo de extração.



Fonte: Autoria própria.

Figura 40 - Mensagem indicando problema de convergência no cálculo da extração.



Fonte: Autoria própria.

5.2 Verificação dos cálculos do ELL-CC

Os cálculos foram verificados para um exercício do material reportado por Costa (2021) para o sistema Clorofórmio-Acetona-Água. Foram obtidos valores extremamente próximos às respostas apresentadas no material. Esse exemplo foi baseado em um exercício resolvido do livro-texto de Azevedo e Alves (2017), o exemplo 9-3, página 464, na terceira edição. Os resultados apresentados nesse material são relativamente próximos àqueles obtidos pelo programa, sendo a diferença com certeza decorrente do fato do autor ter utilizado o método gráfico para resolução.

Segue abaixo o enunciado do problema, bem como os resultados obtidos:

A 25 °C e 101,325 kPa, Uma mistura de 50 kg/h de 60% (base mássica) de acetona e 40% de água é submetida a três estágios de extração com 8 kg/h de clorofórmio. Determine as vazões e frações mássicas e molares de cada estágio. (AZEVEDO e ALVES, 2017).

De forma bastante resumida, foram obtidos os seguintes resultados fornecidos pelo ELL-CC:

Tabela 1 - Resultados do ELL-CC para o estágio 1.

Estágio 1	[] = kg/h	wClorofórmio	wAcetona	wÁgua
Vazão de Alimentação	50	0,0	0,6	0,4
Vazão de Solvente	8	1,0	0,0	0,0
Vazão de refinado	35,74949	0,041391574	0,4590724	0,499536
Vazão de extrato	22,25051	0,2930394	0,6107005	0,09626017
Número de iterações:	64 iterações			

Tabela 2 - Resultados do ELL-CC para o estágio 2.

Estágio 2	[] = kg/h	wClorofórmio	wAcetona	wÁgua
Vazão de Alimentação	35,74949	0,041391574	0,4590724	0,499536
Vazão de Solvente	8	1,0	0,0	0,0
Vazão de refinado	25,62235	0,023774007	0,3066318	0,6695942
Vazão de extrato	18,12714	0,4893536	0,471943	0,03870343
Número de iterações:	28 iterações			

Tabela 3 - Resultados do ELL-CC para o estágio 3.

Estágio 3	[] = kg/h	wClorofórmio	wAcetona	wÁgua
Vazão de Alimentação	25,62235	0,023774007	0,3066318	0,6695942
Vazão de Solvente	8	1,0	0,0	0,0
Vazão de refinado	21,18233	0,016026467	0,1829237	0,8010498
Vazão de extrato	12,44001	0,6647636	0,3200862	0,01515025
Número de iterações:	17 iterações			

Os seguintes resultados fornecidos por Costa (2021):

Tabela 4 – Resultados fornecidos por Costa (2021) para o estágio 1.

Estágio 1	[] = kg/h	wClorofórmio	wAcetona	wÁgua
Vazão de Alimentação	50	0,0	0,6	0,4
Vazão de Solvente	8	1,0	0,0	0,0

Vazão de refinado	35,7493	0,041391	0,459072	0,499537
Vazão de extrato	22,2507	0,293034	0,6107	0,09626
Número de iterações:	64 iterações			

Tabela 5 - Resultados fornecidos por Costa (2021) para o estágio 2

Estágio 2	[] = kg/h	wClorofórmio	wAcetona	wÁgua
Vazão de Alimentação	35,7493	0,041391	0,459072	0,499537
Vazão de Solvente	8	1,0	0,0	0,0
Vazão de refinado	25,6226	0,023774	0,306632	0,669594
Vazão de extrato	18,1268	0,489353	0,471944	0,038704
Número de iterações:	28 iterações			

Tabela 6 - Resultados fornecidos por Costa (2021) para o estágio 3

Estágio 3	[] = kg/h	wClorofórmio	wAcetona	wÁgua
Vazão de Alimentação	25,6226	0,023774	0,306632	0,669594
Vazão de Solvente	8	1,0	0,0	0,0
Vazão de refinado	21,1824	0,016026	0,182924	0,801049
Vazão de extrato	12,4401	0,664763	0,320087	0,01515
Número de iterações:	17 iterações			

E, ao fim, os resultados fornecidos por Azevedo e Alves (2017):

Tabela 7 - Resultados fornecidos por Azevedo e Alves (2017) para o estágio 1.

Estágio 1	[] = kg/h	wClorofórmio	wAcetona	wÁgua
Vazão de Alimentação	50	0,0	0,6	0,4
Vazão de Solvente	8	1,0	0,0	0,0
Vazão de refinado	40,4	0,06	0,48	0,46
Vazão de extrato	17,6	0,3	0,6	0,1

Tabela 8 - Resultados fornecidos por Azevedo e Alves (2017) para o estágio 2.

Estágio 2	[] = kg/h	wClorofórmio	wAcetona	wÁgua
Vazão de Alimentação	40,4	0,06	0,48	0,46
Vazão de Solvente	8	1,0	0,0	0,0
Vazão de refinado	27,3	0,02	0,33	0,65
Vazão de extrato	21,1	0,47	0,47	0,06

Tabela 9 - Resultados fornecidos por Azevedo e Alves (2017) para o estágio 3.

Estágio 3	Q = kg/h	wClorofórmio	wAcetona	wÁgua
Vazão de Alimentação	27,3	0,02	0,33	0,65
Vazão de Solvente	8	1,0	0,0	0,0
Vazão de refinado	21,9	0,01	0,2	0,79
Vazão de extrato	13,4	0,64	0,34	0,02

Comparando os valores obtidos pelo ELL-CC, em relação aos valores de Costa (2021) e Azevedo e Alves (2017), respectivamente:

Tabela 10 - Valores dos erros em relação aos valores de Costa (2021).

	Estágio 1	Estágio 2	Estágio 3
RMSE	2,13688E-06	3,15E-05	5,62079E-05
MAE	4,85055E-05	7,41E-05	2,04025E-05

Tabela 11 - Valores dos erros em relação aos valores de Azevedo e Alves (2017).

	Estágio 1	Estágio 2	Estágio 3
RMSE	1,55563E-08	1,644204	0,593142
MAE	1,17518662	0,59248	0,220167

Sendo **RMSE** respectivo à raiz do erro médio (*root-mean-squared error*) e **MAE** à média absoluta do erro. Os cálculos foram realizados para a média da diferença entre todos os valores de vazão e frações calculados do ELL-CC, em relação aos valores fornecidos por Costa (2021) e Azevedo e alves (2017), da seguinte forma:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_{ELL-CC} - y_{Material})^2} \quad (58)$$

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_{ELL-CC} - y_{Material}| \quad (59)$$

Pode-se ver que em relação aos valores de Costa, os erros são consideravelmente pequenos, o que se justifica pelo fato de terem sido ambos obtidos a partir do Fortran 90/95, havendo uma diferença devido aos graus de precisão escolhidos para as variáveis utilizadas.

Em relação aos valores de Azevedo e Alves, por outro lado, o meio de resolução foi diferente, tendo sido para esse último o método gráfico. Essa diferença, contudo, não indica que o ELL-CC não seja preciso, por outro lado, já que métodos gráficos apresentam valores bastante variáveis.

6 CONCLUSÃO

O programa desenvolvido durante este trabalho cumpriu satisfatoriamente os objetivos aqui colocados, tendo sido possível desenvolver uma aplicação em linguagem de programação Fortran 90/95 capaz de resolver de forma numérica o problema proposto, atendendo também os objetivos específicos de implementar uma sub-rotina para estimativa dos coeficientes de atividade a partir da equação de UNIQUAC; uma sub-rotina para resolver o equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários; e o desenvolvimento de uma aplicação com interface gráfica de usuário funcional. As discussões teóricas, especialmente para o cálculo dos coeficientes de atividade pela equação de UNIQUAC, para o equilíbrio líquido-líquido e para a operação de extração foram de extremo enriquecimento educacional, pois me ajudaram a consolidar conceitos importantes para minha formação. Além disso, todo o processo de pesquisa sobre linguagem de programação que realizei nesses últimos meses para criar minha aplicação em janela foi, além de extremamente interessante, bastante enriquecedor, pois aprendi recursos que irei utilizar em diversas outras aplicações. Um estudo que pode enriquecer este trabalho envolve a incorporação do cálculo do método de extração em contra-corrente.

REFERÊNCIAS

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New P tpxpression for the Mixtures: A New P tpxpression for the Completely Miscible Systems. **AIChE Journal**, v. 21, p. 116-127, 1975.
- ANDERSON, T. F.; PRAUSNITZ, J. M. Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria. 1. Vapor-Liquid Equilibria. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 17, p. 552-561, 1978.
- AZEVEDO, E. G. D.; ALVES, A. M. **Engenharia de processos de separação**. 3ª. ed. [S.l.]: IST Press, 2017.
- BONDI, A. **Journal of the American Chemical Society and Glasses**. Nova York: Wiley, 1968.
- CALDAS, J. N. **Apostilha Extração LíquidoLíquido**. Petrobrás, SEDES, 1985.
- CHAPMAN, S. J. **Fortran 90/95 for Scientists and Engineers**. 1ª. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1998.
- COMPAQ COMPUTER CORPORATION. **Compaq Visual Fortran Programmer's Guide**. Houston: [s.n.], 2001.
- COSTA, N. A. **Extração líquido-líquido**. Apontamentos de aula da graduação em Engenharia Química, 2021
- COSTA, N. A. **Equilíbrio de fases**. Apontamentos de aula da graduação em Engenharia Química, 2010.
- COUNIHAN, M. **Fortran 95**. [S.l.]: UCL Press, 1996.
- ELTON, D. C. Why physicists still use Fortran, 2015. Disponível em: <<https://www.moreisdifferent.com/2015/07/16/why-physicsts-still-use-fortran/>>. Acesso em: 23 Novembro 2021.
- FOUST, A. S. et al. **Principles of Unit Operations**. 2ª. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1980.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles (Includes Unit Operations)**. 4^a. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2003.

GMEHLING, J. et al. **Chemical Thermodynamics for Process Simulation**. 2^a. ed. [S.l.]: Wiley, 2019.

GUGGENHEIM, E. A. **Mixtures**: : The theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures, solutions and alloys. 1^a. ed. Oxford: Clarendon press, 1952.

JORGENSEN, E. **Introduction to Programming using Fortran 95/2003/2008**. [S.l.]: Ed Jorgensen, 2018.

LAWRENCE, N. **Compaq Visual Fortran: A guide to creating Windows Applications**. [S.l.]: Digital Press, 2002.

METCALF, M. R. J. **Fortran 90/95 Explained**. 2^a. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 1999.

MICROSOFT. Bem-vindo ao IDE do Visual Studio, c2021. Disponível em: <<https://docs.microsoft.com/pt-br/visualstudio/get-started/visual-studio-ide?view=vs-2022>>. Acesso em: 15 Novembro 2021.

PRAUSNITZ, J. M. L. R. N.; AZEVEDO, E. G. D. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3^a. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 1998.

PRAUSNITZ, J. ANDERSON, T. GRENS, E. ECKERT, C. HSIEH,, R. O'CONNEL, J. **Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria**. Prentice Hall, 1980.

RACHFORD, H. H. A. R. J. D. Procedure for use of electrical digital computers in calculating flash vaporization hydrocarbon equilibrium. **Journal of Petroleum Technology**, v. 4, p. 327-328, 1952.

SORENSE, J. M. ARLT, W. **Liquid-Liquid Equilibrium Data Systems. Chemistry Data Series**. v. 5. Parte 2. DECHEMA, 1980.

SIMON, R. **Windows NT Win32 API SuperBible**. [S.l.]: Macmilan Computer Publishing, 1998.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; SWIHART, M. T. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7^a. ed. [S.l.]: McGraw-Hill's, 2018.

TIOBE SOFTWARE BV. TIOBE Index for November 2021, 2021. Disponível em: <<https://www.tiobe.com/tiobe-index/>>. Acesso em: 21 Novembro 2021.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 3^a. ed. [S.l.]: MCGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1980.

ANEXO A – GRANDEZAS DE MISTURA

Este anexo foi adaptado de um material reportado por Costa (2021).

Uma grandeza de mistura, ou variações de propriedade no processo de mistura, descreve quanto uma determinada propriedade varia como resultado do processo de mistura. Matematicamente,

$$\Delta M = M - M^{ideal} \rightarrow \Delta M = M - \sum_{i=1}^c x_i M_i^o \quad (60)$$

A forma de distribuir uma propriedade intensiva da solução M entre os seus diversos componentes é fornecida pela definição da propriedade parcial molar do componente i. Assim:

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial nM}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (61)$$

Aplicando o teorema de Euler para funções homogêneas na Equação (61), obtém-se:

$$nM = \sum_{i=1}^c n_i \bar{M}_i \rightarrow M = \sum_{i=1}^c \frac{n_i}{n} \bar{M}_i \rightarrow M = \sum_{i=1}^c x_i \bar{M}_i \quad (62)$$

Uma solução ideal é aquela cuja propriedade parcial molar do componente i seja igual a propriedade do componente puro i no estado padrão. Assim:

$$\bar{M}_i = M_i^o \quad (63)$$

Em resumo,

$$M = \sum_{i=1}^c x_i \bar{M}_i \quad (64)$$

$$M^{ideal} = \sum_{i=1}^c x_i M_i^o \quad (65)$$

ANEXO B – GRANDEZAS EM EXCESSO

Este anexo foi adaptado de um material reportado por Costa (2021).

De acordo com Prausnitz et al., grandezas em excesso correspondem a propriedades termodinâmicas de soluções as quais apresentam um excesso em relação às mesmas propriedades de uma solução ideal sob as mesmas condições de temperatura, pressão e composição que aquela (PRAUSNITZ *et al*, 1998).

Em outras palavras, uma grandeza em excesso é definida como a diferença entre o valor da grandeza em uma solução real e o valor que seria calculado, nas mesmas condições de temperatura, pressão e de composição, pelas equações de uma solução ideal (COSTA, 2021)

$$M^E = M - M^{id} \quad (66)$$

Da mesma forma, a grande de mistura em excesso é definida por:

$$\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \rightarrow \left(M - \sum_{i=1}^m x_i M_i^o \right) - \left(M^{id} - \sum_{i=1}^m x_i M_i^o \right) = M - M^{id} \quad (67)$$

Assim:

$$\Delta M^E = M^E \quad (68)$$

A expressão para avaliar a grandeza em excesso pode ser escrito como:

$$M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \quad (69)$$

Aplicando a Equação (69) para a energia livre de Gibbs:

$$\Delta G = G - \sum_{i=1}^c x_i G_i^o \quad (70)$$

Tomando a variação para a energia livre de Gibbs ideal

$$\frac{\Delta G^{id}}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i \quad (71)$$

E a energia livre de Gibbs em excesso

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{\Delta G}{RT} - \frac{\Delta G^{id}}{RT} \rightarrow \frac{G^E}{RT} = \frac{\Delta G}{RT} - \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i \quad (72)$$

O critério matemático para a estabilidade de uma fase líquida pode ser obtido em termos da energia livre de Gibbs em excesso e da energia livre de Gibbs da mistura ideal. Assim:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{\Delta G}{RT} - \frac{\Delta G^{id}}{RT} \rightarrow \frac{\Delta G}{RT} = \frac{G^E}{RT} + \frac{\Delta G^{id}}{RT} \quad (73)$$

A derivada da Equação (73) com relação a x_i , mantendo T, P e x_j constantes, é dada por:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\Delta G}{RT} \right)_{T,P,x \neq i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{T,P,x \neq i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\Delta G^{id}}{RT} \right)_{T,P,x \neq i} \quad (74)$$

Derivando novamente,

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x_i RT} \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial G^E}{\partial x_i RT} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial \Delta G^{id}}{\partial x_i RT} \right) \quad (75)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \left(\frac{\Delta G}{RT} \right)_{T,P,x \neq i} = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{T,P,x \neq i} + \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \left(\frac{\Delta G^{id}}{RT} \right)_{T,P,x \neq i} \quad (76)$$

ANEXO C – DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE VOLUME E ÁREA RELATIVOS DE VAN DER WAALS

Este anexo foi adaptado do apêndice presente no artigo reportado por Abraams e Prausnitz (1975).

Esses parâmetros são determinados através da estrutura molecular dos componentes puros, levando em conta o tamanho e a área superficial externa da molécula, em relação àqueles de um segmento padrão arbitrário.

$$r_i = V_{wi}/V_{ws} \quad (77)$$

$$q_i = A_{wi}/A_{ws} \quad (78)$$

Sendo os parâmetros V_{wi} e A_{wi} os parâmetros de Van der Waals de volume e área, respectivamente, para a molécula i , fornecida por Bondi (1968); e V_{ws} e A_{ws} os parâmetros de van der Waals para o segmento padrão.

Para o segmento padrão, Abraams et al definiu uma esfera, de forma que, para a molécula linear de polimetileno de comprimento infinito valha a seguinte igualdade (ABRAAMS e PRAUSNITZ, 1975):

$$\left(\frac{z}{2}\right)(r - q) = r - 1 \quad (79)$$

O termo z , que corresponde ao número de coordenação, é definido igual a 10, e os valores para volume e área de van der Waals para a esfera padrão são fornecidas pelas expressões:

$$V_{ws} = 4/3\pi R_{ws}^3 \quad (80)$$

$$A_{ws} = 4\pi R_{ws}^2 \quad (81)$$

Os parâmetros de área e volume de van der Waals do polimetileno composto de n monômeros de metileno têm os seguintes valores fornecidos por Bondi (1968) (BONDI, 1968):

$$V_{wi} = n. (10,23) \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (82)$$

$$A_{wi} = n(1,35) \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{mol} \quad (83)$$

Substituindo as Equações (77), (78) e de (80) a (83) em (79), obtém-se:

$$R_{ws} = 10,95 \times 10^{15} \text{ cm}/\text{mol} \quad (84)$$

E aplicando esse resultado às equações (80) e (81), obtêm-se volume para o segmento padrão igual a 15,17 cm³/mol e a área do segmento padrão igual a 2,5 x 10⁹ cm²/mol, de forma que as Equações (77) e (78) assumem a seguinte forma:

$$r_i = V_{wi}/15,17 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (85)$$

$$q_i = A_{wi}/(2,5 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{mol}) \quad (86)$$

ANEXO D – VALORES DOS PARÂMETROS RELATIVOS DE VAN DER WAALS E DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO PARA A EQUAÇÃO DE UNIQUAC

Seguem abaixo as tabelas contendo os valores dos parâmetros relativo de Van der Waals de área e volume, bem como os parâmetros de interação binária para a equação de UNIQUAC (PRAUSNITZ *et al*, 1980; SORENSE e ARLT, 1980).

Tabela 12 - Parâmetros relativos de Van der Waals.

Nome	R	Q	QL
Água	0,920	1,400	1,000
Acetato de Etila	3,480	3,120	3,120
Água_Original	0,920	1,400	1,400
Etanol_Original	2,110	1,972	1,972
Tolueno	3,9228	2,968	2,968
2-Propanona	2,5735	2,336	2,336
CCL4	3,39	2,91	2,91

Tabela 13 - Parâmetros binários de interação do DECHEMA em K.

SISTEMA	A11	A12	A13	A21	A22	A23	A31	A32	A33	T (K)
1	0	112,04	1041	-178,71	0	312,58	311,36	-55,97	0	298,15
2	0	358,93	1003,8	-141,5	0	463,04	595,35	-105,87	0	303,15

Sendo **1** relativo ao sistema clorofórmio(1) – 2-propanona(2) – água(3) e **2** ao sistema CCL4(1) – 2-propanona(2) – Água(3).