

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MATHEUS FARINHUK

**OTIMIZAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO
BINÁRIA COM ALGORITMO GENÉTICO**

FRANCISCO BELTRÃO

2026

MATHEUS FARINHUK

**OTIMIZAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO
BINÁRIA COM ALGORITMO GENÉTICO**

Optimization of a binary distillation column using genetic algorithm

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador:

► Prof. Dr. Francisco Antonio Fernandes Reinaldo

Coorientador:

► Prof. Dr. Vilmar Steffen

FRANCISCO BELTRÃO

2026



4.0 Internacional

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

MATHEUS FARINHUK

**OTIMIZAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO
BINÁRIA COM ALGORITMO GENÉTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como
requisito para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 01 de julho de 2026

Prof. Dr. Vilmar Steffen
A Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Gabriel Cassemiro Mariano
A Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Jeconias Rocha Guimarães
A Universidade Tecnológica Federal do Paraná

FRANCISCO BELTRÃO

2026

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos não poderiam começar sendo para outra pessoa. A pessoa que começou tudo, que me estimulou nos meus piores momentos, que por mais que ela estivesse em constante sofrimento me deu tudo podia e que precisava, que em qualquer momento de necessidade iria me ouvir. Não teria como não agradecer a você, minha querida mãe, pois se hoje sou quem sou, e se hoje consegui estar aqui, é porque você sempre estimulou e sempre esforçou para que isso fosse possível.

Agradeço também a todos os meus professores, e em especial meus orientadores, Reinaldo e Vilmar, que sempre foram compreensivos, sempre que precisei de qualquer ajuda que fosse estavam lá, e sem sombra de dúvidas me ensinaram muito, não só em aspectos acadêmicos, mas de todas as formas possíveis. Não há dúvidas que esse trabalho não sairia sem eles.

Também tenho um agradecimento especial ao professor Cláudio Novello, que me ensinou tudo que é possível sobre pesquisa de base e ciência, que confiou em mim para me dar uma bolsa de iniciação científica e que me passou tantos conhecimentos nas mais diversas áreas da vida. Agradeço a minha família e amigos que sempre estiveram do meu lado, independente do momento e da situação.

E por último, eu preciso dar um agradecimento especial para minha namorada e futura esposa Maria Clara, que durante todo o processo, tanto da graduação e principalmente na escrita desse trabalho, esteve ao meu lado o tempo todo, estimulando, incentivando, tentando me acalmar, me ajudando nas minhas crises, em absolutamente todo o momento que digitava uma palavra, ela estava do meu lado para apoiar, fazendo o que suportava e o que não suportava para trazer um ambiente melhor e mais agradável para este momento da minha vida. Se consegui finalizar este trabalho no momento que estou escrevendo isso, é principalmente por sua causa.

RESUMO

A destilação é uma das operações de separação mais utilizadas na indústria química, especialmente em processos que envolvem misturas líquidas com diferentes volatilidades. Neste trabalho, teve-se como objetivo otimizar uma coluna de destilação binária por meio da integração entre modelagem termodinâmica, método de McCabe–Thiele e algoritmo genético. Foram avaliadas as misturas benzeno–tolueno e etanol–água, considerando diferentes composições de alimentação e de destilado. As curvas de equilíbrio líquido–vapor foram construídas a partir da equação de Antoine e da lei de Raoult modificada, com uso de coeficientes de atividade para representar desvios da idealidade. O método de McCabe–Thiele foi empregado para estimar o número de estágios teóricos e representar graficamente a separação. Em seguida, utilizou-se um algoritmo genético para otimizar o fator de alimentação e a razão de refluxo, considerando uma função objetivo associada à carga térmica total e ao custo operacional relacionado aos pratos da coluna. Os resultados indicaram que o algoritmo foi capaz de identificar condições operacionais coerentes com as restrições impostas ao modelo. Para o sistema benzeno–tolueno, observou-se comportamento mais regular, com menor variação no número de estágios teóricos e na carga térmica total. Para o sistema etanol–água, devido a sua não idealidade e a aproximação da região azeotrópica resultaram em maior sensibilidade às variáveis de decisão. Os diagramas de McCabe–Thiele permitiram verificar a coerência gráfica das linhas de operação e dos estágios calculados. Conclui-se, portanto, que a metodologia proposta foi adequada para otimizar as condições operacionais da coluna, identificando combinações de fator de alimentação e razão de refluxo compatíveis com as restrições do modelo, juntamente à redução da função objetivo associada ao consumo energético e ao número de estágios teóricos.

Palavras-chave: destilação binária; McCabe–Thiele; algoritmo genético; otimização; equilíbrio líquido–vapor.

ABSTRACT

Distillation is one of the most widely used separation operations in the chemical industry, especially in processes involving liquid mixtures with different volatilities. This study aimed to optimize a binary distillation column by integrating thermodynamic modeling, the McCabe–Thiele method and a genetic algorithm. The benzene–toluene and ethanol–water mixtures were evaluated considering different feed and distillate compositions. The vapor–liquid equilibrium curves were constructed using the Antoine equation and the modified Raoult's law, with activity coefficients applied to represent deviations from ideality. The McCabe–Thiele method was used to estimate the number of theoretical stages and to graphically represent the separation. Then, a genetic algorithm was applied to optimize the feed factor and the reflux ratio, considering an objective function associated with the total heat duty and the operating cost related to the column trays. The results indicated that the algorithm was able to identify operating conditions consistent with the restrictions imposed on the model. For the benzene–toluene system, a more regular behavior was observed, with lower variation in the number of theoretical stages and in the total heat duty. For the ethanol–water system, its non-ideality and proximity to the azeotropic region resulted in greater sensitivity to the decision variables. The McCabe–Thiele diagrams made it possible to verify the graphical consistency of the operating lines and of the calculated stages. Therefore, it is concluded that the proposed methodology was suitable for optimizing the operating conditions of the column, identifying combinations of feed factor and reflux ratio compatible with the model restrictions and with the reduction of the objective function associated with energy consumption and the number of theoretical stages.

Keywords: binary distillation; McCabe–Thiele; genetic algorithm; optimization; vapor–liquid equilibrium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Coluna de destilação com seus componentes	28
Figura 2 – Fluxo de vapor e líquido através dos pratos de uma coluna de destilação	29
Figura 3 – Diagrama mostrando a sequência realizada para N pratos . . .	30
Figura 4 – Coluna sendo alimentada para diversas condições	33
Figura 5 – Diagrama líquido–vapor com diferentes inclinações de acordo com seu valor de q	38
Figura 6 – Diagrama líquido–vapor demonstrando as curvas de operações, com variações com a operação de alimentação para diversos casos	39
Figura 7 – Diagrama líquido–vapor demonstrando as curvas de operações com o método McCabe–Thiele aplicado, mostrando duas possibilidades de alimentação	40
Figura 8 – Representação do diagrama de McCabe–Thiele para a mistura etanol–água	52
Figura 9 – Fluxo de avaliação de um indivíduo no algoritmo genético . . .	61
Figura 10 – Comparação da curva ELV para a mistura benzeno–tolueno . .	65
Figura 11 – Comparação da curva ELV para a mistura etanol–água	65
Figura 12 – Evolução do valor da função objetivo mínimo para a mistura benzeno–tolueno	68
Figura 13 – Evolução do valor da função objetivo médio viável para a mistura benzeno–tolueno	68
Figura 14 – Evolução do valor da função objetivo mínimo para a mistura etanol–água	69
Figura 15 – Evolução do valor da função objetivo médio viável para a mistura etanol–água	69
Figura 16 – Diagrama de McCabe–Thiele para a mistura benzeno–tolueno	75
Figura 17 – Diagrama de McCabe–Thiele para a mistura etanol–água	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Combinação de composições para benzeno–tolueno e etanol–água	45
Tabela 2 – Parâmetros termodinâmicos utilizados na simulação das misturas binárias	46
Tabela 3 – Operadores genéticos utilizados	62
Tabela 4 – Desvios entre as curvas ELV calculadas e os dados gerados no DWSIM	66
Tabela 5 – Resultados otimização para $\phi = 0,02$	71
Tabela 6 – Resultados otimização para $\phi = 0,008$	85
Tabela 7 – Resultados otimização para $\phi = 0,06$	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG	Algoritmo genético
DEAP	Algoritmos evolutivos distribuídos em Python
ELV	Equilíbrio líquido–vapor
NRTL	Modelo não aleatório de dois líquidos
VS Code	Visual Studio Code

LISTA DE SÍMBOLOS

N	Número de pratos na coluna
n	Prato na seção de retificação
m	Prato na seção de esgotamento
q	Fator de alimentação
r_D	Razão de refluxo
$r_{D,m}$	Razão de refluxo mínima
x_D	Composição de destilado
x_F	Composição de alimentação
x_B	Composição de fundo
$x_{B,ref}$	Composição de fundo de referência
$x_{B,real}$	Composição de fundo obtida
P_{xb}	Peso de x_B
x_{int}	coordenada no eixo x do ponto de interseção
y_{int}	coordenada no eixo y do ponto de interseção
z_i	Fração molar do componente i na mistura
x_i	Fração molar na fase líquida do componente i
γ	Coefficiente de atividade
P	Pressão total do sistema
p_i^{sat}	Pressão de saturação do componente i
P	Pressão total do sistema, bar
p_i^{sat}	Pressão de saturação do componente i , bar
T	Temperatura do sistema, K
T_{ref}	Temperatura de referência, K
A_i	Constante A da equação de Antoine
B_i	Constante B da equação de Antoine
C_i	Constante C da equação de Antoine
F	Vazão molar da alimentação, mol h ⁻¹
D	Vazão molar do destilado, mol h ⁻¹
L	Vazão molar do refluxo, mol h ⁻¹
B	Vazão molar do produto de fundo, mol h ⁻¹
H	Entalpia molar, kJ mol ⁻¹
H_L	Entalpia molar da fase líquida, kJ mol ⁻¹
H_V	Entalpia molar da fase vapor, kJ mol ⁻¹
H_F	Entalpia molar da alimentação, kJ mol ⁻¹
H_D	Entalpia molar do destilado, kJ mol ⁻¹
H_B	Entalpia molar do produto de fundo, kJ mol ⁻¹
ΔH_{vap}	Entalpia molar de vaporização, kJ mol ⁻¹
$C_{p,L}$	Capacidade calorífica molar da fase líquida, kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
$C_{p,V}$	Capacidade calorífica molar da fase vapor, kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
q_c	Carga térmica do condensador, kJ h ⁻¹
q_r	Carga térmica do refeedor, kJ h ⁻¹
q_{extra}	Parcela energética complementar da alimentação superaquecida, kJ h ⁻¹
q_{total}	Carga térmica total da coluna, kJ h ⁻¹
C_E	Custo energético, \$ kW ⁻¹ h ⁻¹

C_P	Custo de depreciação de um prato, \$ h ⁻¹
ϕ	Parâmetro econômico
Φ	Índice econômico operacional
$\hat{\Phi}$	Função objetivo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivo Geral	14
1.2	Objetivos Específicos	14
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	Equilíbrio de fases	16
2.1.1	Energia de Gibbs	17
2.1.2	Propriedades parciais molares	18
2.1.3	Potencial químico	20
2.1.4	Fugacidade	21
2.1.5	Diagrama de fases	24
2.2	Processos de separação	26
2.2.1	Colunas de destilação	27
2.2.1.1	Pratos Teóricos	28
2.2.1.2	Alimentação	31
2.2.1.3	Método de McCabe–Thiele	34
2.3	Algoritmos Genéticos	39
3	MATERIAL E MÉTODOS	43
3.1	Descrição do sistema	43
3.2	Sistemas e dados termodinâmicos	44
3.2.1	Condições de operação	44
3.2.2	Modelos utilizados	44
3.2.3	Balanços de Energia	46
3.2.3.1	Comparação complementar das curvas ELV com o DWSIM	49
3.3	Síntese por McCabe–Thiele	50
3.3.1	Premissas e linhas de operação	50
3.3.2	Construção dos estágios teóricos pelo método de McCabe–Thiele	51
3.4	Formulação da função objetivo	52
3.5	Algoritmo Genético	56
3.5.1	Codificação do indivíduo	57
3.5.2	Espaço de busca e restrições numéricas	57
3.5.3	Avaliação dos indivíduos e função de aptidão	60
3.5.4	Operadores genéticos	62
3.5.5	Elitismo e critério de parada	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	Comparação das curvas de equilíbrio líquido–vapor	64
4.2	Resultados da otimização pelo algoritmo genético	67
4.2.1	Convergência do algoritmo genético	67
4.2.2	Condições operacionais otimizadas	70
4.2.3	Diagramas de McCabe–Thiele para casos representativos	74
4.2.4	Síntese dos resultados	77
5	CONCLUSÕES	79
	REFERÊNCIAS	81

APÊNDICE A – RESULTADOS PARA DIFERENTES PARÂMETROS ECONÔMICOS 84

1 INTRODUÇÃO

A destilação é um método de separação amplamente utilizado na indústria, desempenhando um papel fundamental em setores como a produção de bebidas destiladas, extração de óleos essenciais e refinamento de petróleo. Ao longo dos séculos, a destilação tem sido de extrema importância na produção de bebidas destiladas, permitindo a concentração de compostos desejados e a remoção de impurezas indesejáveis, resultando em produtos de alta qualidade (Al-Muslim; Dincer, 2005; Beltran, 1996). A destilação é um processo físico que se fundamenta na diferença de volatilidade entre os componentes presentes em uma mistura. Quando a mistura é aquecida a uma temperatura adequada, os componentes mais leves começam a evaporar, dando início ao processo de destilação. Esse processo engloba a vaporização e condensação dos componentes, permitindo uma separação seletiva com base em suas propriedades físicas (Foust et al., 1962).

No contexto industrial, o objetivo da destilação, especialmente em colunas de destilação, é alcançar altos níveis de produtividade e qualidade do produto final, ao mesmo tempo em que se busca minimizar os custos operacionais. Nesse sentido, a busca por métodos capazes de otimizar e aprimorar os processos de destilação desempenha um papel crucial (Kister, Henry Z., 1992).

No entanto, os processos de destilação apresentam complexidades decorrentes das interações entre as variáveis envolvidas. Essas interações podem tornar o processo de otimização desafiador e requerer abordagens computacionais avançadas para obter melhores resultados. Nesse sentido, métodos computacionais têm se mostrado essenciais para auxiliar na conversão de dados em informações valiosas para a otimização dos processos de destilação (Mizoguchi; Marlin; Hrymak, 1995).

Um método computacional amplamente aplicado nesse contexto é o algoritmo genético (AG), proposto por John Henry Holland. O AG baseia-se na teoria da evolução biológica, incorporando conceitos como hereditariedade, mutação, seleção natural e recombinação. Esses elementos permitem que o algoritmo explore um espaço de soluções de forma eficiente, buscando a convergência para a melhor solução possível (Linden, 2008).

Uma das vantagens distintivas do AG é sua capacidade de lidar com múltiplos pontos de interesse simultaneamente, não ficando restrito a uma única solução. Além

disso, o AG não depende de chutes iniciais precisos, o que é crucial quando as condições iniciais podem variar consideravelmente. Essa flexibilidade e adaptabilidade tornam o AG uma escolha apropriada para a otimização de processos de colunas de destilação, onde a convergência eficiente dos resultados é essencial (Vazquez–Castillo et al., 2009).

Portanto, o uso de algoritmos genéticos como uma abordagem estocástica tem se mostrado altamente eficaz na otimização de processos de destilação em colunas industriais (Shahandeh; Ivakpour; Kasiri, 2014). Sua capacidade de explorar múltiplas soluções simultaneamente, juntamente com a habilidade de se adaptar a condições iniciais variáveis, contribui para uma convergência mais precisa e eficiente dos resultados (Vazquez–Castillo et al., 2009)

Assim, propõe-se neste trabalho a simulação e a otimização de uma coluna de destilação contínua aplicada à separação de misturas binárias. Para isso, será utilizado o método de McCabe–Thiele para a estimativa do número de pratos teóricos, associado a modelos termodinâmicos para a representação do equilíbrio líquido–vapor. Em seguida, será empregado um algoritmo genético para buscar condições operacionais mais favoráveis, considerando a razão de refluxo e a condição térmica da alimentação como variáveis de decisão, com o objetivo de reduzir o custo associado ao consumo energético e à quantidade de pratos da coluna.

1.1 Objetivo Geral

Aplicar um algoritmo genético em uma coluna de destilação binária, visando determinar a razão de refluxo e o número de pratos teóricos ótimos associados ao custo operacional estimado.

1.2 Objetivos Específicos

- Entender como se dá o processo de destilação através de modelos matemáticos
- Utilizar busca estocástica na proposta de valores heurísticos nas variáveis das equações
- Fazer uso da inteligência artificial para otimizar as condições de operação de uma coluna de destilação

- Simulações subotimas com busca na menor quantidade de pratos e razão de refluxo

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Equilíbrio de fases

O equilíbrio de fases é um estado termodinâmico fundamental, compreendido como uma área especializada dedicada ao estudo de sistemas nessa condição.

Esse estado se manifesta quando um sistema contém uma ou múltiplas substâncias em diferentes estados físicos coexistentes, como por exemplo na mistura de álcool e água em um ambiente isolado, onde uma fração está no estado gasoso e outra permanece no estado líquido. Nesse estado, não há alteração nas propriedades ao longo do tempo, mantendo o sistema uniforme (Koretsky, 2007; Narayanan, 2013).

As propriedades que permanecem uniformes são aquelas que atuam como força motriz para conduzir um sistema para um estado espontâneo. Inicialmente, podemos considerar a temperatura, onde a substância mais quente tende a transferir calor para a mais fria, resultando em um equilíbrio térmico. Outra propriedade é a pressão, que segue o mesmo princípio em um sistema fechado, buscando o equilíbrio e mantendo-se uniforme para alcançar um equilíbrio mecânico (Koretsky, 2007; Smith et al., 2022).

$$T^{\alpha} = T^{\beta} \quad (1)$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} \quad (2)$$

Os sobrescritos α e β nas Eqs. (1) e (2) representam os estados físicos, como sólido, líquido e gasoso, indicando que a pressão e temperatura no estado α devem ser iguais às do estado β para que estejam em equilíbrio.

Contudo, a igualdade de temperatura e pressão não é suficiente para caracterizar completamente o equilíbrio de fases, pois ainda pode ocorrer transferência de espécies químicas entre as fases do sistema. Para compreender esse fenômeno, é essencial identificar a força motriz envolvida, que, ao contrário da temperatura e da pressão, não é uma propriedade diretamente mensurável (Koretsky, 2007; Smith et al., 2022).

2.1.1 Energia de Gibbs

Para determinação dessa propriedade, primeiramente vamos utilizar da primeira lei da termodinâmica para sistemas fechados, dada pela Eq. (3).

$$dU_i = \partial Q + \partial W \quad (3)$$

Onde U simboliza a energia interna, Q representa o calor trocado pelo sistema e W é o trabalho realizado sobre o sistema. O índice inferior i indica a substância pura em questão. Se assumirmos que o único trabalho realizado no sistema é realizado por P_v , e que o sistema permanece a uma temperatura e pressão constantes, podemos reformular a Eq. (3) da seguinte maneira:

$$dU_i = \partial Q - PdV_i \quad (4)$$

Como o sistema se encontra numa situação onde $dP = 0$, podemos escrever PdV_i como $d(PV_i)$, e dessa forma passar o termo para o lado esquerdo da Eq. (4) e a partir da definição de entalpia, obtemos

$$dH_i = \partial Q \quad (5)$$

Pela segunda lei da termodinâmica, temos:

$$dS_i \geq \frac{\partial Q}{T} \quad (6)$$

Onde S representa a entropia, a propriedade responsável por determinar a direcionalidade do processo. Assim, a desigualdade na Eq. (6) corresponde à irreversibilidade, enquanto a igualdade representa a reversibilidade do processo. Ao combinar as Eqs. (5) e (6), obtemos como resultado a Eq. (7) a seguir.

$$0 \geq dH_i - TdS_i \quad (7)$$

Como tomamos como condição que $dT = 0$, podemos escrever o termo TdS_i como $d(TS)$, e desta forma podemos reescrever a equação como

$$0 \geq d(H_i - TS_i) \quad (8)$$

A Eq. (8) é de extrema importância, visto que o conjunto de variáveis $(H - TS_i)$ é denominado pela propriedade termodinâmica conhecida como energia de Gibbs, representada por G_i (Koretsky, 2007). Dessa forma, a Eq. (52) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$0 \geq d(G_i)_{T,P} \quad (9)$$

Os índices T e P indicam que esta equação é válida somente para temperaturas e pressões constantes, exatamente a condição descrita nas Eqs. (1) e (2) para o equilíbrio de fases. Portanto, essa propriedade, a energia de Gibbs, tem por objetivo estabelecer que, para um processo ser espontâneo, sua energia de Gibbs deve ser igual ou inferior a zero, direcionando o sistema a buscar sua minimização (Koretsky, 2007; Narayanan, 2013). Utilizando esse conceito, podemos expressar G_i em termos de diferentes fases, resultando na Eq. (10).

$$G_i = n_i^\alpha g_i^\alpha + n_i^\beta g_i^\beta \quad (10)$$

Onde n_i^α e n_i^β representam o número de mols nas fases α e β , respectivamente. Ao diferenciar a Eq. (9) e aplicá-la na Eq. (8), obtemos:

$$dG_i = g_i^\alpha dn_i^\alpha + g_i^\beta dn_i^\beta \leq 0 \quad (11)$$

Considerando que cada mol que deixa uma fase vai para a outra, é possível afirmar que $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$, obtendo assim:

$$(g_i^\beta - g_i^\alpha)dn_i^\beta \leq 0 \quad (12)$$

A partir da Eq. (12), é possível compreender o comportamento das espécies químicas. Para manter a igualdade, dn_i^β deve ser positivo ou negativo, dependendo dos valores de $(g_i^\beta - g_i^\alpha)$. Quando dn_i^β é positivo, há ganho de mols da fase α para a fase β ; quando é negativo, ocorre a perda de mols da fase β para a fase α (Koretsky, 2007). Nota-se também que quando $(g_i^\beta - g_i^\alpha) = 0$, não há transferência de mols entre as fases, indicando o equilíbrio entre ambas. Portanto, é válido afirmar que a energia de Gibbs é o critério para o equilíbrio químico quando se encontra em um mínimo (Koretsky, 2007; Smith et al., 2022).

$$g_i^\alpha = g_i^\beta \quad (13)$$

2.1.2 Propriedades parciais molares

Quando uma substância está presente em uma mistura, suas características originais se modificam, não apenas somando-se os valores dos componentes da mistura, como, por exemplo, a soma dos volumes adicionados à mistura. Na verdade, há uma contribuição parcial dessas propriedades para a mistura, geralmente diferentes das características originais (Narayanan, 2013). Portanto, são necessários novos conceitos

para determinar as propriedades desses componentes na mistura. É nesse contexto que surgem as propriedades molares parciais, visando determinar as características de uma propriedade específica dentro da solução para um componente i (Narayanan, 2013).

Para generalizar qualquer propriedade extensiva, será utilizado o valor de K (Koretsky, 2007). Para propriedades intensivas, K é normalizado pelo número total de mols da substância, resultando em k (Koretsky, 2007). Portanto, a derivada de K pode ser expressa como a soma das derivadas parciais das variáveis independentes dessa mistura:

$$dK = \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial K}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (14)$$

A notação $n_j \neq i$ é empregada para indicar que o número de mols permanece constante para todas as $(m - 1)$ espécies, exceto para a espécie i , quando a derivada parcial é em relação a n_i (Koretsky, 2007). Dessa forma, agora podemos definir a propriedade parcial molar, $\bar{K}$ como:

$$\bar{K}_i = \left(\frac{\partial K}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (15)$$

Unindo a Eq. (14) com a Eq. (15) temos:

$$dK = \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^m \bar{K}_i dn_i \quad (16)$$

Como proposto anteriormente, a temperatura e pressão não variam, de forma que a Eq. (16) se reduza para:

$$dK = \sum \bar{K}_i dn_i \quad (17)$$

Integrando a Eq. (17), obtemos uma constante C , cujo significado físico se resume a zero. Isso ocorre porque, para propriedades extensivas, ao dividir o número de mols pela metade, por exemplo, o valor de K também diminui pela metade. Dessa maneira, ao assumir uma quantidade infinitesimal de mols, a propriedade extensiva K tenderá a zero (Koretsky, 2007). Assim, à medida que $\sum n_i$ tende a zero, K também tende a zero, permitindo definir que a constante C é igual a zero. Portanto, temos:

$$K = \sum n_i \bar{K}_i \quad (18)$$

E ao dividir pelo número total de mols, obtemos a propriedade intensiva k para as propriedades parciais molares, gerando a Eq. (19):

$$k = \sum z_i \bar{K}_i \quad (19)$$

Onde z_i representa a fração molar nesta mistura.

Dessa forma, pelas Eqs. (18) e (19), podemos compreender o conceito das propriedades parciais molares. Para as propriedades extensivas, sua contribuição na mistura está relacionada com seu número de mols, enquanto para as propriedades intensivas, está associada à sua fração presente. Também é perceptível que ao comparar as propriedades parciais molares com suas formas puras, por meio de $\bar{K}_i - k_i$, é possível ter informações sobre o quanto suas contribuições na mistura se distanciam das características quando estão isoladas. Se o resultado for zero, seus comportamentos na mistura e na forma pura são idênticos. Caso contrário, suas interações na mistura diferem consideravelmente daquelas quando estão isoladas (Koretsky, 2007; Smith et al., 2022).

2.1.3 Potencial químico

Com a definição e equacionamento da energia de Gibbs e da propriedade parcial molar nas Seções 2.1.1 e 2.1.2, é possível uni-las para desenvolver completamente o equilíbrio de fases. A partir do equilíbrio químico, descrito na Eq. (9), podemos escrever:

$$dG = 0 = dG^\alpha + dG^\beta \quad (20)$$

Utilizando a Eq. (16) para a energia de Gibbs, obtemos:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^m \bar{G}_i dn_i \quad (21)$$

Aplicando a Eq. (21) na Eq. (20), e reescrevendo no formato $dG = -SdT + VdP$, obtemos a Eq. (22) (Koretsky, 2007; Narayanan, 2013; Smith; Van Ness; Abbott, 2007).

$$0 = \left[-SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \bar{G}_i dn_i \right]^\alpha + \left[-SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \bar{G}_i dn_i \right]^\beta \quad (22)$$

Como para o sistema estar em equilíbrio, ambas as fases precisam estar na mesma temperatura e pressão, podemos escrever a Eq. (22) como:

$$0 = \left[\sum_{i=1}^m \bar{G}_i dn_i \right]^\alpha + \left[\sum_{i=1}^m \bar{G}_i dn_i \right]^\beta \quad (23)$$

E a energia de Gibbs parcial molar possui características tão importantes para o equilíbrio de fases, que ela recebe um nome próprio, chamado potencial químico, μ_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (24)$$

Aplicando a Eq. (24) na Eq. (23), temos:

$$0 = \left[\sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \right]^\alpha + \left[\sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \right]^\beta \quad (25)$$

A Eq. (25) guarda semelhanças com a Eq. (10), e de maneira análoga, podemos alcançar o resultado da Eq. (13), resultando na Eq. (26).

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (26)$$

O potencial químico, μ_i , representa a energia de Gibbs parcial molar do componente i e representa a contribuição desse componente para a energia livre total da mistura. Em sistemas com mais de uma fase, diferenças de potencial químico é a força motriz para a transferência de matéria entre as fases. Assim, uma espécie química tende a se deslocar da fase em que apresenta maior potencial químico para aquela em que apresenta menor potencial químico, até que a condição de equilíbrio seja atingida. Dessa maneira, o equilíbrio de fases é caracterizado pela igualdade do potencial químico de cada componente nas fases do sistema, conforme indicado na Eq. (26). Embora não seja obtido por uma medida experimental direta como temperatura ou pressão, o potencial químico é uma propriedade termodinâmica definida matematicamente e fundamental para a descrição do equilíbrio de fases (Koretsky, 2007).

2.1.4 Fugacidade

O potencial químico é uma propriedade fundamental para a descrição do equilíbrio de fases, pois permite estabelecer a condição de equilíbrio entre componentes presentes em fases distintas. Entretanto, sua aplicação direta pode não ser a forma mais conveniente em cálculos práticos, devido à complexidade de algumas relações termodinâmicas envolvidas. Por esse motivo, introduz-se a fugacidade, uma propriedade auxiliar que contribui com a formulação dos modelos de equilíbrio líquido-vapor (Koretsky, 2007).

Inicialmente, para definir essa propriedade, podemos utilizar a Eq. (27), derivada de uma extrapolação do potencial químico e considerando-o como um gás ideal:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (27)$$

Nesta equação, T é constante, R é a constante dos gases e as unidades marcadas com "°" indicam, um estado de referência, definido por nós. Tanto para o estado de interesse μ_i quanto para o estado de referência μ_i° , a temperatura é a mesma (Koretsky, 2007).

Como o potencial químico surge da mistura entre espécies, é possível então multiplicar os valores dentro do logaritmo pela fração molar das espécies i , obtendo:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ} \quad (28)$$

Onde p_i é a pressão parcial do gás ideal. Pela Eq. (28), é possível observar que todas as propriedades são mensuráveis, pois μ_i° é o potencial químico de referência, R e T são constantes, e as pressões p_i e p_i° são mensuráveis. No entanto, é perceptível as anomalias matemáticas presentes a partir desta equação, pois para frações molares e pressões que tendem a zero, o logaritmo tende para o negativo infinito (Koretsky, 2007).

Desta forma a fugacidade surge como uma nova propriedade termodinâmica, e a Eq. (29) é definida como:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ} \quad (29)$$

A fugacidade possui unidades de pressão, e a presença do acento circunflexo denota uma mistura, enquanto sua ausência significa um componente puro.

A compreensão da fugacidade estende a ideia de que ela desempenha, para os gases reais, o papel equivalente ao da pressão parcial para os gases ideais, sendo considerada uma "pressão corrigida" (Koretsky, 2007).

No entanto, a fugacidade desempenha funções além dos gases, podendo ser aplicada também aos estados líquidos e sólidos (Koretsky, 2007).

Com o comportamento descrito pela fugacidade, é possível relaciona-lo com a pressão parciais, resultado no coeficiente de fugacidade:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P_{sis}} \quad (30)$$

O coeficiente de fugacidade é uma unidade adimensional que compara a fugacidade de um componente i com a pressão parcial desse componente no sistema, considerando um comportamento como se fosse um gás ideal. Assim, quando $\hat{\phi}_i = 1$, o gás real possui forças atrativas e repulsivas equivalentes, aproximando-se do comportamento de um gás ideal. Se $\hat{\phi}_i > 1$, o sistema se afasta do comportamento ideal, com as forças repulsivas superando as forças atrativas, enquanto para $\hat{\phi}_i < 1$, o comportamento do

sistema também se distancia da idealidade, com as forças atrativas predominando sobre as repulsivas (Koretsky, 2007).

A Eq. (30) também pode ser reescrita como:

$$\hat{f}_i = y_i \hat{\varphi}_i P_{sis} \quad (31)$$

De acordo com Koretsky (2007), podemos obter de forma semelhante a Eq. (30) para uma substância pura:

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P_{sis}} \quad (32)$$

A regra de Lewis da fugacidade nos diz que em alguns casos é possível igualar o coeficiente de fugacidade do componente i de uma mistura com o coeficiente de fugacidade do componente puro (Koretsky, 2007; Narayanan, 2013). Desta forma a Eq. (31) pode ser escrita como:

$$\hat{f}_i = y_i \varphi_i P_{sis} \quad (33)$$

E aplicando a Eq. (32) com a Eq. (33) temos:

$$\hat{f}_i = y_i f_i \quad (34)$$

Esta equação é válida para situação quando sua pressão é muito baixa, sua temperatura é muito alta, o componente i está presente em excesso ou a natureza química de i e dos demais componentes da mistura são semelhantes (Koretsky, 2007).

A Eq. (34) também pode ser aplicada à fase líquida por meio da regra de Lewis–Randall. Essa regra estabelece que, em uma solução ideal, a fugacidade de um componente na mistura líquida é proporcional à sua fração molar e à fugacidade do componente puro na mesma temperatura e pressão. Assim, para a fase líquida, pode-se escrever:

$$\hat{f}_i^l = x_i f_i^l \quad (35)$$

Na Eq. (35), $\hat{f}_i^l$ representa a fugacidade do componente i na solução líquida, x_i é sua fração molar na fase líquida e f_i^l representa a fugacidade do componente puro na fase líquida. Dessa forma, a regra de Lewis–Randall representa uma condição limite de comportamento ideal, na qual as interações intermoleculares na mistura são consideradas semelhantes às observadas no componente puro (Koretsky, 2007; Narayanan, 2013; Smith et al., 2022).

2.1.5 Diagrama de fases

O diagrama de fases x - y tem como objetivo representar a relação entre as frações molares de um componente nas fases líquida e vapor em uma mistura binária. Ele é fundamental para a aplicação do método de McCabe–Thiele, discutido na Seção 2.2.1.3, pois fornece a curva de equilíbrio líquido–vapor utilizada na construção gráfica dos estágios teóricos (Narayanan, 2013).

Para construir essa curva, é necessário relacionar a composição da fase vapor, y_i , com a composição da fase líquida, x_i , em condição de equilíbrio. Considerando o equilíbrio líquido–vapor, a fugacidade do componente i na fase vapor deve ser igual à sua fugacidade na fase líquida:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (36)$$

Em sistemas de baixa pressão, a fase vapor pode ser aproximada como ideal, de modo que sua fugacidade pode ser representada pela pressão parcial do componente:

$$\hat{f}_i^v = y_i P \quad (37)$$

Para a fase líquida, assumindo inicialmente o comportamento ideal descrito pela regra de Lewis–Randall, apresentada na Seção 2.1.4, tem-se:

$$\hat{f}_i^l = x_i f_i^l \quad (38)$$

Substituindo as Eqs. (37) e (38) na condição de equilíbrio da Eq. (36), obtém-se:

$$y_i P = x_i f_i^l \quad (39)$$

Para soluções ideais em baixas pressões, a fugacidade do líquido puro pode ser aproximada pela pressão de saturação do componente, P_i^{sat} . Dessa forma, a Eq. (39) resulta na lei de Raoult:

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \quad (40)$$

A Eq. (40) é adequada para soluções ideais, nas quais as interações entre moléculas de espécies diferentes são semelhantes às interações entre moléculas da mesma espécie. Nesse caso, a composição da fase vapor pode ser relacionada diretamente com a composição da fase líquida e com a pressão de saturação do componente puro (Koretsky, 2007; Narayanan, 2013; Smith et al., 2022).

Para a aplicação da lei de Raoult, é necessário determinar a pressão de saturação de cada componente na temperatura do sistema. Uma das formas mais utilizadas para esse cálculo é a equação de Antoine, que relaciona a pressão de saturação de uma substância pura com a temperatura do sistema, conforme apresentado na Eq. (41).

$$\log_{10} P_i^{\text{sat}} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (41)$$

Na Eq. (41), P_i^{sat} representa a pressão de saturação do componente i , T é a temperatura do sistema, e A_i , B_i e C_i são constantes empíricas características de cada substância. A partir dessa relação, é possível calcular a pressão de vapor dos componentes puros e, posteriormente, utilizar esses valores na construção da curva de equilíbrio líquido-vapor (Perry; Green; Maloney, 1997).

Entretanto, nem todas as misturas apresentam comportamento ideal. Em muitos sistemas, as interações entre moléculas de espécies diferentes provocam desvios em relação à lei de Raoult. Para representar esse afastamento da idealidade, utiliza-se o coeficiente de atividade, representado por γ_i , que corrige o comportamento da fase líquida. Quando $\gamma_i = 1$, a solução apresenta comportamento ideal; quando $\gamma_i \neq 1$, há desvio da idealidade (Koretsky, 2007; Narayanan, 2013).

Com a introdução do coeficiente de atividade, a lei de Raoult pode ser escrita em sua forma modificada, conforme a Eq. (42).

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \quad (42)$$

Na Eq. (42), y_i representa a fração molar do componente i na fase vapor, x_i representa a fração molar do mesmo componente na fase líquida, P é a pressão total do sistema, P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente puro na temperatura do sistema, e γ_i é o coeficiente de atividade. Dessa forma, a lei de Raoult modificada permite representar o equilíbrio líquido-vapor de misturas que apresentam desvios da idealidade (Koretsky, 2007; Narayanan, 2013; Smith et al., 2022).

Para sistemas binários, os coeficientes de atividade podem ser estimados por modelos de energia livre em excesso. Entre esses modelos, o modelo de Van Laar é uma alternativa empregada para representar misturas líquidas não ideais, utilizando parâmetros de interação binária entre os componentes da mistura. Para uma mistura formada pelos componentes 1 e 2, os coeficientes de atividade podem ser calculados

pelas Eqs. (43) e (44).

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad (43)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad (44)$$

Nas Eqs. (43) e (44), A_{12} e A_{21} são os parâmetros de interação binária do modelo de Van Laar, enquanto x_1 e x_2 representam as frações molares dos componentes na fase líquida. Esses parâmetros permitem corrigir a composição da fase vapor calculada pela lei de Raoult modificada, tornando possível representar misturas com comportamento não ideal (Perry; Green; Maloney, 1997).

Assim, a obtenção da curva de equilíbrio líquido–vapor depende da combinação entre a equação de Antoine, utilizada para calcular P_i^{sat} , e a lei de Raoult modificada, responsável por relacionar as composições das fases líquida e vapor. Quando necessário, o coeficiente de atividade é calculado por um modelo adequado, como o de Van Laar. Com isso, são obtidos os pares de composição x_i e y_i , que compõem a curva de equilíbrio utilizada posteriormente no método de McCabe–Thiele (Narayanan, 2013).

2.2 Processos de separação

Os processos de separação desempenham um papel crucial na engenharia química, com o objetivo de purificar a matéria-prima que contém compostos de interesse para uso em reações subsequentes em um reator ou para atingir um nível de pureza necessário para a comercialização (Wankat, 2007).

Para alcançar o resultado desejado na separação, uma variedade de técnicas é empregada nas plantas industriais, muitas vezes em sequência, visando obter uma maior qualidade. Essas técnicas incluem destilação flash, coluna de destilação, destilação em batelada, absorção, extração, adsorção, entre outras, que são continuamente desenvolvidas com o auxílio de novas tecnologias (Wankat, 2007).

Esses processos de separação são baseados nas propriedades das misturas, como diferenças de ponto de ebulição dos componentes, solubilidade, densidade, tamanho de partícula, capacidade de adsorção e absorção em determinados adsorventes e absorventes, bem como propriedades eletromagnéticas. Todos esses critérios são considerados para determinar o método mais adequado de separação para uma determinada mistura (King, 2013).

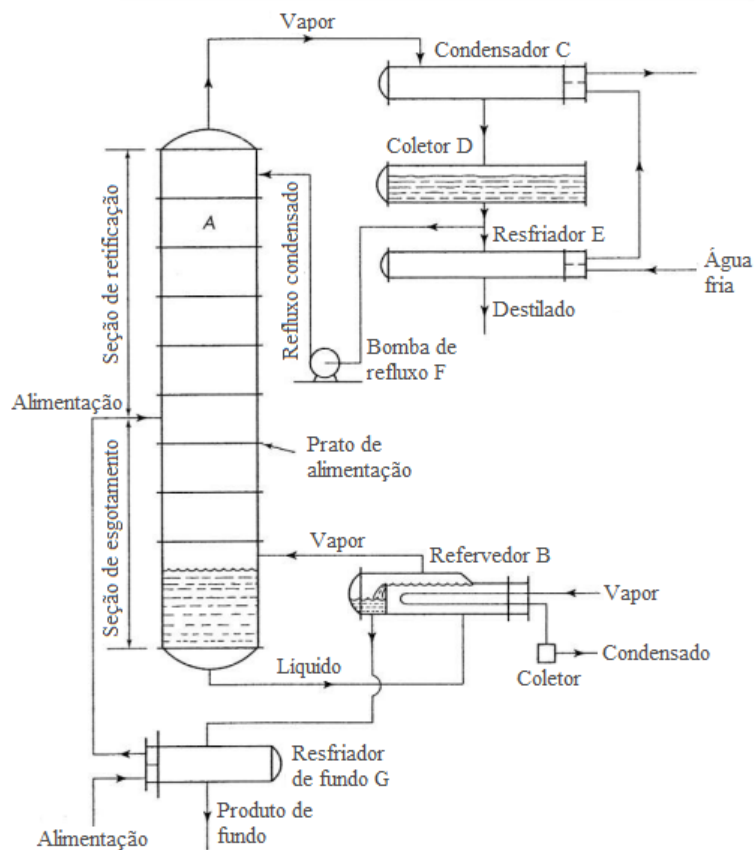
2.2.1 Colunas de destilação

A destilação é uma operação de separação baseada na diferença de volatilidade entre os componentes de uma mistura, podendo ser conduzida em diferentes configurações, como destilação flash, em batelada ou em colunas contínuas. Nesse processo, os componentes mais voláteis tendem a se concentrar na fase vapor e, posteriormente, são condensados para formar o destilado, enquanto os componentes menos voláteis permanecem preferencialmente na fase líquida, originando o produto de fundo (McCabe; Smith; Harriott, 2005; Kister, Henry Z., 1992).

Entre as configurações empregadas em regime estacionário, as colunas contínuas se destacam pela ampla aplicação industrial e pela eficiência na separação de misturas com pontos de ebulição próximos. Esse desempenho está relacionado à ocorrência de sucessivos contatos entre as fases líquida e vapor ao longo da coluna, permitindo o enriquecimento gradual dos componentes mais voláteis na corrente de topo. A primeira coluna desse tipo foi desenvolvida na França por Cellier-Blumenthal, em 1813, e desde então a tecnologia foi aprimorada, com os primeiros processos industriais de destilação sendo aplicados para aumentar a concentração de álcool em bebidas alcoólicas. Posteriormente, a destilação passou a ser amplamente utilizada após a descoberta do potencial de separação do petróleo em vários produtos de relevância econômica (Kister, Henry Z., 1992).

Uma coluna de destilação pode ser visualizada na [Figura 1](#), destacando seus principais componentes. A coluna é caracterizada por uma região de refluxo, em que uma parte do vapor do topo da coluna que foi condensado, denominado de destilado, retorna para a coluna, como pode ser observado após o Coletor D. A coluna também é composta por pratos ao longo de sua extensão, o que caracteriza como uma operação com diversos estágios, nas quais são divididas em duas seções, a de retificação e a de esgotamento, que podem ser verificados na [Figura 1](#). Por fim, há a presença de um refeedor, responsável por gerar vapor que retorna para a coluna a partir de uma porção do líquido proveniente da parte inferior da coluna (McCabe; Smith; Harriott, 2005).

Figura 1 – Coluna de destilação com seus componentes

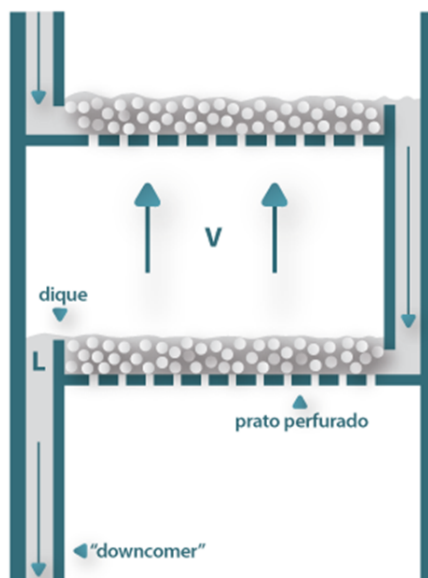


Fonte: Adaptado de McCabe, Smith e Harriott (2005)

2.2.1.1 Pratos Teóricos

Os pratos teóricos, também conhecidos como estágios teóricos, são as regiões ao longo de uma coluna de destilação onde tanto o líquido quanto o vapor que estão deixando o prato encontram-se em equilíbrio líquido-vapor. Essa condição busca permitir que o vapor ascendente, enriquecido com o composto mais volátil, ao entrar em contato com o prato acima, seja capaz de transferir esse vapor para o líquido, aumentando a concentração da substância menos pesada. Analogamente, o líquido descendente que deixa o prato encontra-se enriquecido com o composto menos volátil e, ao entrar em contato com o líquido do prato abaixo, é transferido, tornando-o mais concentrado com a substância mais pesada (McCabe; Smith; Harriott, 2005). Esse processo pode ser visualizado na Figura 2, que ilustra a cascata de estágios no processo de concentração do composto de interesse. Conforme ilustrado na Figura 2, onde pode ser verificado a representação de “prato perfurado” é devido a utilização de diferentes métodos que contribuam no funcionamento nas colunas de destilação, como principais

Figura 2 – Fluxo de vapor e líquido através dos pratos de uma coluna de destilação



Fonte: Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos (2007)

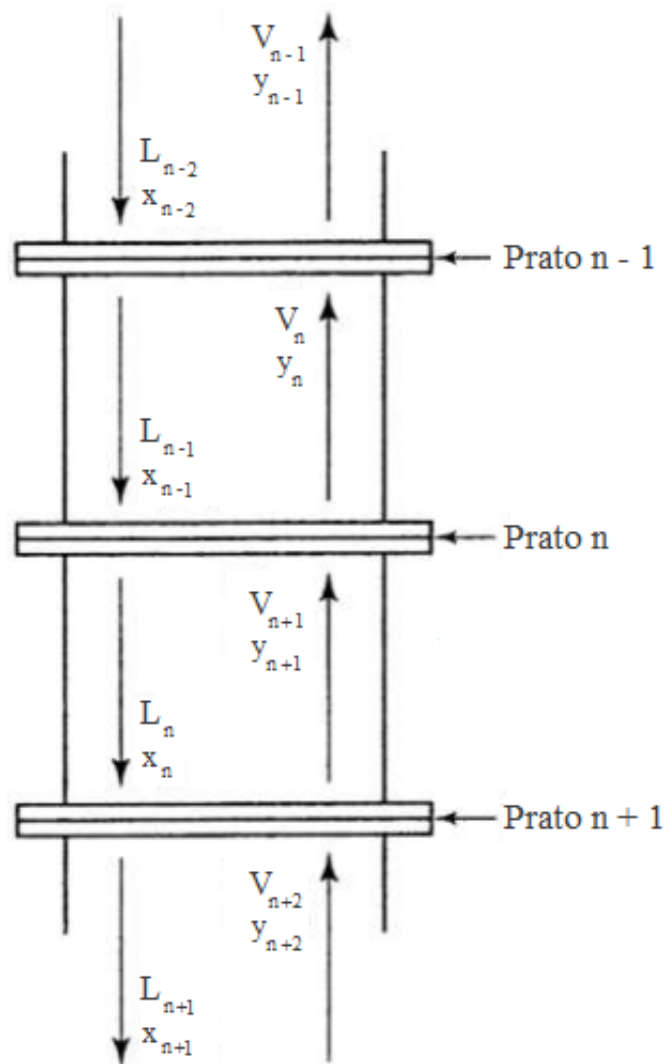
exemplo estão os pratos com pequenas perfurações, com borbulhadores e com válvulas. Essas características são determinantes para permitir a penetração do vapor no líquido, facilitando a transferência de massa e energia para o prato seguinte ao longo da corrente (Foust et al., 1962; Tadini et al., 2018).

Além disso, é possível observar a presença de um dique, localizado no prato, que tem a função de manter o líquido em um nível específico. O excesso de líquido que ultrapassa o dique segue para o prato inferior através do "downcomer" ou tubo descendente. Esse padrão de pratos se repete ao longo da coluna até o prato de topo, onde o vapor é direcionado para o condensador, e o prato de fundo líquido segue para o refeedor (McCabe; Smith; Harriott, 2005; Foust et al., 1962).

Para representar individualmente os pratos de uma coluna de destilação, utiliza-se comumente a letra minúscula n . Essa numeração é feita de forma sequencial, iniciando no primeiro prato localizado no topo da coluna e seguindo em direção à base. Assim, o prato imediatamente acima de um prato genérico n é representado por $n - 1$, enquanto o prato imediatamente abaixo é representado por $n + 1$. Já a letra maiúscula N é utilizada para indicar o número total de pratos da coluna (McCabe; Smith; Harriott, 2005). Essa nomenclatura é ilustrada na Figura 3, onde um prato n é mostrado, e a vazão do vapor ascendente, representada como V_n , é direcionada

para o prato $n - 1$. A concentração desse vapor, no estado gasoso, é representada como y_n . Da mesma forma, a vazão de líquido descendente, comumente representada como L_n , e sua concentração, representada como x_n , correspondem ao líquido que deixa o prato n , onde a concentração é denotada por x devido ao estado líquido do componente (McCabe; Smith; Harriott, 2005). Para o vapor e o líquido que chegam ao

Figura 3 – Diagrama mostrando a sequência realizada para N pratos



Fonte: Adaptado de McCabe, Smith e Harriott (2005)

prato n , provenientes dos pratos $n - 1$ e $n + 1$, respectivamente, são descritos como V_{n+1} e y_{n+1} para a corrente de vapor, e L_{n-1} e x_{n-1} para a corrente de líquido. Essas duas correntes se misturam ao líquido presente no prato n , equilibrando-se com as correntes de saída, em uma situação ideal (McCabe; Smith; Harriott, 2005).

Ao longo da sequência de pratos na coluna, existem duas seções distintas: a

seção de retificação, localizada acima da alimentação, onde a porção com os componentes mais voláteis da coluna se concentra. Nessa região, devido ao reciclo do destilado, que retorna para a coluna como condensado, ocorre a transferência de energia do vapor, condensando os componentes menos voláteis presentes nessa corrente. Como resultado, os componentes mais voláteis no refluxo são vaporizados novamente devido ao calor proveniente das correntes de vapor da região de retificação, levando a um enriquecimento maior dos componentes mais voláteis nessa seção (Foust et al., 1962; Kister, Henry Z., 1992; McCabe; Smith; Harriott, 2005).

A outra região da coluna, localizada abaixo da alimentação e que inclui o próprio prato de alimentação, é denominada seção de esgotamento, onde se concentram os componentes menos voláteis da coluna. Nessa região, ao contrário da seção de retificação, onde há um líquido descendente condensando os componentes menos voláteis, no esgotamento, devido ao refeedor vaporizar uma parcela do produto de fundo, ocorre a formação de uma corrente de vapor que carrega consigo os componentes menos voláteis presentes no líquido dos pratos da seção de esgotamento. Da mesma forma, os componentes mais pesados do vapor produzido no refeedor acabam condensando e retornando ao líquido, resultando em um direcionamento do vapor mais concentrado no componente mais leve para a região de retificação, enquanto os componentes menos voláteis permanecem na seção de esgotamento (Kister, Henry Z., 1992; McCabe; Smith; Harriott, 2005).

As denominações utilizadas podem ser melhor visualizadas na Figura 1, que apresenta as duas seções, o prato de alimentação como referência, bem como as localizações do condensador e do refeedor.

2.2.1.2 Alimentação

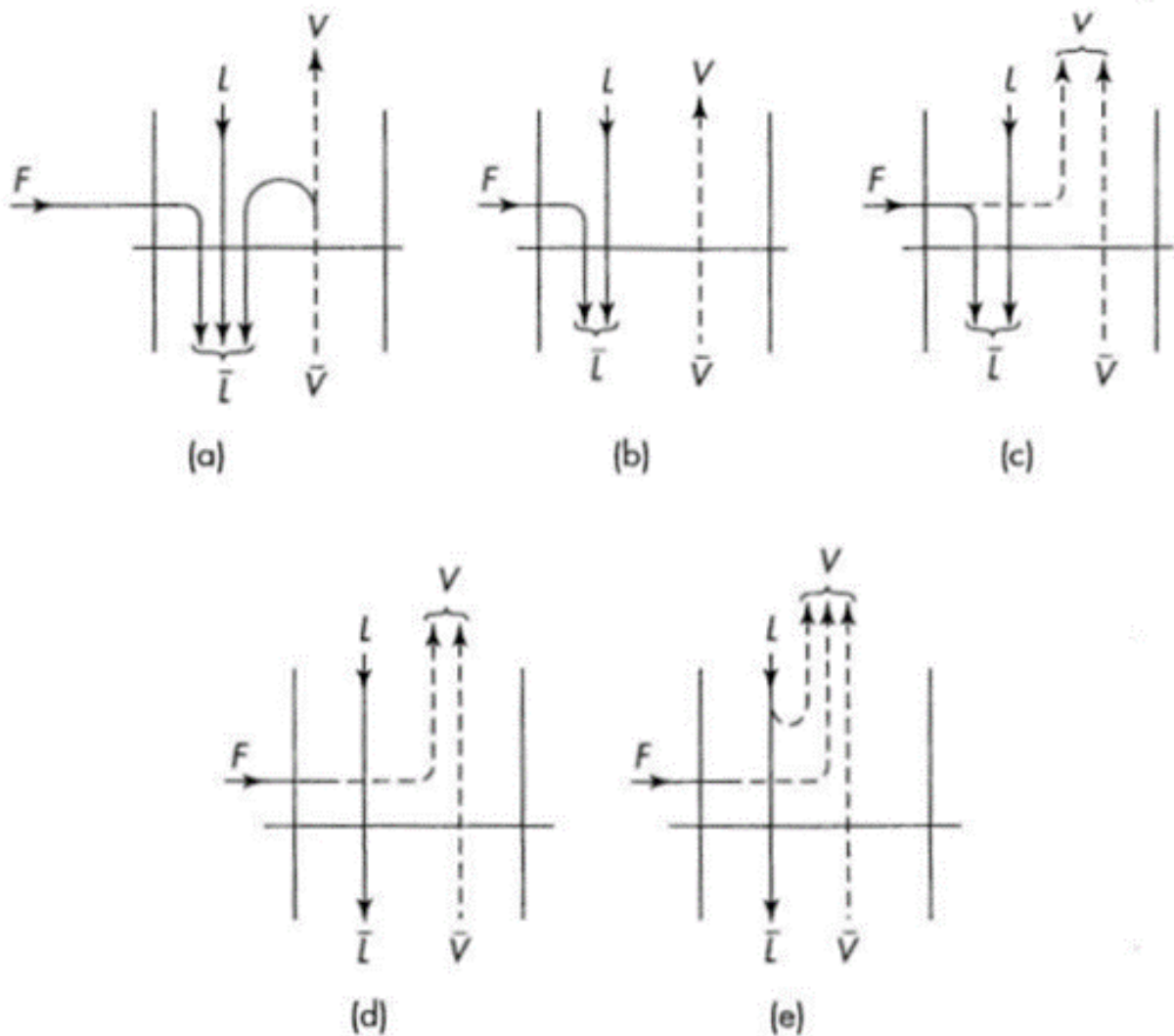
A corrente de alimentação é aquela que transporta a mistura a ser separada e desempenha um papel fundamental, uma vez que suas propriedades e concentrações afetam diretamente as especificações da coluna. Devido a essas características, é possível otimizar as condições da corrente de alimentação para um desempenho ideal do destilador. Embora a corrente de alimentação possa ser introduzida em qualquer região da coluna, determinados estágios demonstram um desempenho superior, havendo

sempre um estágio ótimo (que será determinado posteriormente por meio de cálculos) (Kister, Henry Z., 1992; McCabe; Smith; Harriott, 2005).

Outro aspecto importante dessa corrente é seu estado físico, que pode ser caracterizado pela temperatura e pressão. Ela pode ser classificada em líquido subresfriado, que se encontra abaixo do ponto de ebulição (momento em que a primeira bolha de vapor se forma), líquido saturado, que está no limite do ponto de ebulição, parcialmente vaporizado, que se encontra em equilíbrio líquido–vapor da mistura, vapor saturado, que está no limite do ponto de orvalho (momento em que a primeira gota de condensado se forma), e vapor superaquecido, que está acima do ponto de orvalho. Diferentes configurações dessas condições de entrada podem ser observadas na Figura 4 (Kister, Henry Z., 1992; McCabe; Smith; Harriott, 2005; Tadini et al., 2018). No caso de misturas binárias, uma consideração realizada é que não há variação no calor específico e no calor latente molar de vaporização dos componentes da mistura com a variação de temperatura ao longo da coluna, conforme descrito por Tadini et al. (2018). Essa consideração só é válida quando a mistura a ser separada possui calores latentes molares de vaporização iguais ou muito próximos. Com essas suposições, é possível tratar as vazões de líquido e vapor em cada estágio da coluna como constantes, tornando desnecessários os subscritos $n + 1$ e $n - 1$. Portanto, para denotar o vapor e o líquido na região de retificação, utilizam-se as letras V e L , enquanto na zona de esgotamento, é adicionada uma barra como sobrescrito, $\bar{V}$ e $\bar{L}$ (McCabe; Smith; Harriott, 2005). A corrente de alimentação é representada pela letra F , proveniente do termo em inglês *feed*.

Na Figura 4, são apresentados diferentes resultados de acordo com o estado da corrente de alimentação. Na configuração (a), a corrente encontra-se subresfriado, resultando em sua totalidade direcionada para a região de esgotamento, onde será aquecida no refeedor. Nesse caso, uma parte do vapor que sobe em direção à retificação é condensada pela transferência de energia para o líquido subresfriado, ocasionando um aumento de líquido na seção de esgotamento. Na configuração (b), a alimentação ingressa como líquido saturado, direcionando apenas o líquido para a região de esgotamento, sem afetar o vapor devido à sua saturação. A configuração (c) ilustra a entrada parcialmente vaporizada da alimentação, indicando que ela encontra-se em equilíbrio líquido–vapor, resultando em uma parte da alimentação direcionada para a seção de esgotamento como líquido e outra parte para a região de retificação como

Figura 4 – Coluna sendo alimentada para diversas condições



Fonte: McCabe, Smith e Harriott (2005)

vapor, aumentando, portanto, as quantidades de ambas as correntes. Na configuração (d), a alimentação encontra-se como vapor saturado, o que a direciona completamente para a região de retificação, afetando apenas a quantidade dessa corrente, uma vez que o líquido não é afetado devido à sua saturação. Por fim, na configuração (e), a alimentação encontra-se como vapor superaquecido, resultando em sua direção para a seção de retificação, aumentando a quantidade de vapor nessa região. Além disso, ocorre a vaporização de uma parte do líquido que desce da região de retificação, devido à transferência de calor entre as correntes, gerando mais vapor e reduzindo a quantidade de líquido na seção de esgotamento (McCabe; Smith; Harriott, 2005).

2.2.1.3 Método de McCabe–Thiele

O método de McCabe–Thiele é um método gráfico desenvolvido por Warren L. McCabe e Ernest W. Thiele em 1925, com o objetivo de projetar colunas de destilação fracionada para misturas binárias. Esse método fornece o número de pratos necessários para uma coluna específica, bem como a localização do prato de alimentação (McCabe; Thiele, 1925).

Para utilizar o método de McCabe–Thiele, são feitas as seguintes considerações: é assumido que o calor latente molar de vaporização dos componentes ao longo da coluna é constante e que os componentes da mistura possuem calores latentes molares de vaporização muito próximos ou iguais entre si. Além disso, é considerado que não há perda de calor na coluna. Com base nessas suposições, é possível utilizar o método proposto, pois os balanços de energia na coluna podem ser desconsiderados, uma vez que as vazões de líquido e vapor na coluna são consideradas constantes (McCabe; Thiele, 1925; McCabe; Smith; Harriott, 2005; Tadini et al., 2018)

Para os cálculos utilizados no método, primeiramente é necessário definir a equação do balanço material global da coluna, que pode ser descrito como tudo que entra na coluna deve sair, de forma que para tal, a alimentação F é igual a soma das correntes de destilado D e produto de fundo B , do inglês *bottom*, podendo ser escrita como:

$$F = D + B \quad (45)$$

Portando, o balanço de massa para um dado componente A pode ser descrito como:

$$F x_F = D x_D + B x_B \quad (46)$$

Onde x_F , x_D e x_B são as frações molares ou massicas do componente A nas correntes de alimentação, destilado e produto de fundo, respectivamente.

Eliminando B da Eq. (45), podemos obter a Eq. (47):

$$D = F \frac{x_F - x_B}{x_D - x_B} \quad (47)$$

Com a Eq. (47) é possível determinar a vazão de destilado apenas com a vazão de alimentação e as frações da entrada e das saídas em relação ao componente A, que são valores nos quais com frequência é determinado previamente. De maneira analoga,

eliminando D da Eq. (46), podemos obter a vazão de produto de fundo, que pode ser visto na Eq. (48).

$$B = F \frac{x_D - x_F}{x_D - x_B} \quad (48)$$

Com as três correntes determinadas, e sabendo que a condição que vazão de líquido e vapor na coluna são constantes, conclui-se que para toda seção de retificação a diferença entre o vapor que está subindo e o líquido que está descendo é igual a vazão de destilado. Desta forma temos a Eq. (49):

$$D = V_{n+1} - L_n \quad (49)$$

Desta maneira, a Eq. (49) pode ser rescrita através de um balanço por componente na forma da Eq. (50):

$$Dx_D = V_{n+1}y_{n+1} - L_nx_n \quad (50)$$

Para a seção de esgotamento, como a diferença entre as vazões de líquido que está descendo e o vapor que está subindo é constante, a diferença entre as duas correntes, respectivamente, é o produto de fundo.

$$B = L_m - V_{m+1} \quad (51)$$

Os valores de m da Eq. (51) no subscrito de L e V tem como objetivo diferenciar as vazões para o esgotamento, visto que para retificação é utilizado a letra n .

A Eq. (51) pode ser rescrita através de um balanço por componente como:

$$Bx_B = L_mx_m - V_{m+1}y_{m+1} \quad (52)$$

É possível reorganizar a Eq. (50) de maneira que se obtenha a Eq. (53) a seguir.

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}}x_n + \frac{D}{V_{n+1}}x_D \quad (53)$$

Aplicando a Eq. (49) a Eq. (53), é obtido:

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{L_n + D}x_n + \frac{D}{L_n + D}x_D \quad (54)$$

A Eq. (54) é conhecida como linha de operação e, nesse caso, é estabelecida em relação à seção de retificação. Ela é utilizada para traçar a curva de retificação em um diagrama de fases líquido, representado pela fração mássica ou molar do componente A, entre a curva de equilíbrio e a reta $x = y$. Quando as vazões de líquido e vapor são

consideradas constantes, a curva de operação é uma linha reta, o que facilita o seu traçado (McCabe; Smith; Harriott, 2005; Tadini et al., 2018).

Outra maneira que a linha de retificação pode ser obtida é utilizando a razão de refluxo, na qual é a responsável por dizer a quantidade de destilado na qual esta retornando para coluna em relação a quantidade de destilado que esta saindo da coluna. Desta forma, ela pode ser descrita como:

$$r_D = \frac{L}{D} \quad (55)$$

Onde L é o que esta sendo refluxado para a coluna e D é o destilado sendo retirado. Com esta Eq. (55), podemos substitui-la na Eq. (54), podendo ter então uma linha de operação para a retificação em função da fração do destilado e da razão de refluxo (Kister, Henry Z., 1992; McCabe; Smith; Harriott, 2005; Tadini et al., 2018).

$$y_{n+1} = \frac{r_D}{r_D + 1}x_n + \frac{1}{r_D + 1}x_D \quad (56)$$

Uma linha de operação para o esgotamento também podem ser criada a partir da Eq. (52), e com os mesmos passos feitos para a obtenção da Eq. (54), a Eq. (55) pode ser escrita como:

$$y_{m+1} = \frac{L_m}{L_m + B}x_m + \frac{B}{L_m + B}x_B \quad (57)$$

A Eq. (57) descreve a linha de operação para a seção de esgotamento, sendo aplicada de maneira semelhante à Eq. (54) no diagrama de fases. Isso permite verificar graficamente a correspondência entre a seção de esgotamento, representada pela linha $x = y$ no diagrama, e a curva de equilíbrio. Dessa forma, é possível visualizar a operação da seção de esgotamento por meio do traçado gráfico (McCabe; Smith; Harriott, 2005; Tadini et al., 2018).

A terceira linha importante para esse método é o de alimentação, na qual pode ser definida a partir da fração do componente A na alimentação e o valor de q , um fator denotado para a caracterização de seu estado físico, nos quais sem valores podem ser denotados como:

- $q > 1$ – Alimentação como líquido subresfriado
- $q = 1$ – Alimentação como líquido saturado
- $0 > q > 1$ – Alimentação em estado líquido–vapor
- $q = 0$ – Vapor saturado
- $q < 0$ – Vapor superaquecido

Os valores de q variam entre 0 e 1 e representam a fração de líquido na corrente. Um valor de q igual a 1 indica que a corrente está completamente composta de líquido, porém saturado, enquanto um valor de q igual a 0 indica que não há presença de líquido na corrente, estando completamente na forma de vapor, também saturado (Kister, Henry Z., 1992; McCabe; Smith; Harriott, 2005).

Para valores de líquido subresfriado, quando q é maior que um, a Eq. (58) pode ser utilizada.

$$q = 1 + \frac{C_{pL}(T_e - T_F)}{\lambda} \quad (58)$$

Para valores de vapor superaquecido, onde q é menor que 0, o valor de q pode ser determinado pela Eq. (59).

$$q = -\frac{C_{pV}(T_F - T_c)}{\lambda} \quad (59)$$

Onde C_{pL} e C_{pV} são os calores específicos de líquido e vapor, respectivamente, T_e e T_c a temperatura de ebulição e condensação da alimentação, λ é o calor latente de vaporização e T_F é a temperatura de corrente de alimentação (McCabe; Smith; Harriott, 2005).

Com os valores da fração do componente A na corrente de alimentação e o valor do fator q , pode ser determinado a linha da alimentação através da Eq. (60) a seguir, descrita por McCabe, Smith e Harriott (2005):

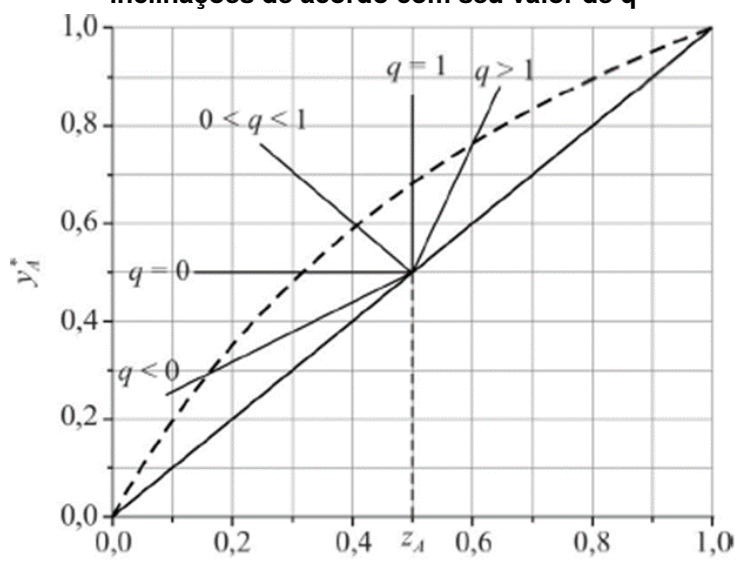
$$y = -\frac{q}{1-q}x + \frac{1}{1-q}x_F \quad (60)$$

Que também pode ser rescrito como:

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{1}{q-1}x_F \quad (61)$$

O método de McCabe–Thiele é aplicado analogamente às curvas de operação de retificação e esgotamento, utilizando-se de diagramas de equilíbrio líquido–vapor para traçar uma linha que representa o prato de alimentação na coluna. Na Figura 5, podem ser observadas diferentes curvaturas dependendo do valor de q . Nota-se que para q igual a 1 e 0, a linha é vertical e horizontal, respectivamente. Valores de q maiores que 1 ou entre 0 e 1 resultam em uma curvatura de 90°. Por outro lado, para valores de q maiores que 1 ou menores que 0, a curvatura segue no sentido horário ou anti-horário, respectivamente. Dessa forma, o método de McCabe–Thiele pode ser aplicado a um determinado diagrama de equilíbrio líquido–vapor para frações de um componente A em uma mistura binária.

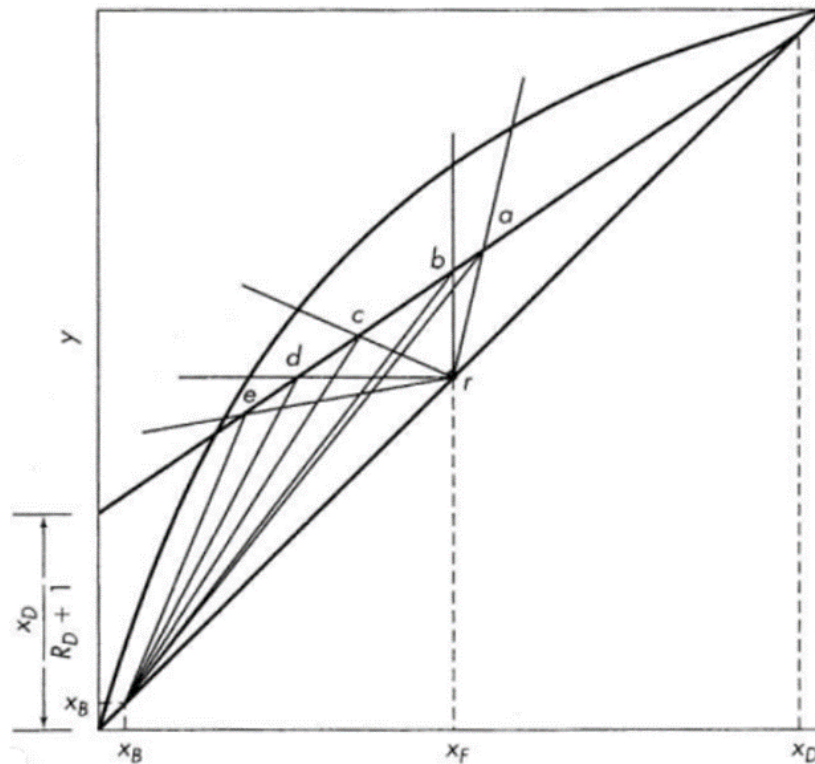
Figura 5 – Diagrama líquido–vapor com diferentes inclinações de acordo com seu valor de q



Fonte: Tadini et al. (2018)

A forma mais simples de traçar as linhas de operação no diagrama é começar pela linha de alimentação, desenhando-a com base na inclinação da Eq. (61) a partir da fração molar da linha $x = y$ que intersecta o gráfico. Em seguida, utilizando a Eq. (54) ou (56), determina-se o valor da retificação no eixo y . A partir do ponto y calculado, desenha-se uma linha reta até o valor da fração de destilado x_D no eixo (x, y) . Nesse momento, as linhas de retificação e alimentação estão plotadas. Para traçar a linha de esgotamento, desenha-se uma linha reta da fração de fundo x_B no eixo (x, y) até a interseção das linhas de retificação e esgotamento. Dessa forma, todas as linhas são definidas. Um exemplo genérico pode ser visto na Figura 6, que ilustra diferentes possibilidades de q (McCabe; Smith; Harriott, 2005). Para determinar o número de pratos da coluna com base nas linhas de operação, é necessário traçar uma linha reta a partir da fração de fundo x_B ou da fração de destilado x_D no eixo (x, y) até a curva de equilíbrio líquido–vapor. Em seguida, desenha-se uma linha reta a partir desse ponto até a linha de operação correspondente, que é a linha de esgotamento para a fração de fundo e a linha de retificação para a fração de destilado. Dessa forma, um triângulo é formado, representando a região do refeedor no caso do esgotamento e o primeiro prato da coluna no caso da retificação, onde ocorre o equilíbrio líquido–vapor naquela região. O processo é então repetido, avançando ao longo das linhas de operação, tocando na curva de equilíbrio líquido–vapor. A linha desenhada deverá se conectar com a outra linha de operação quando tocar na curva, e o processo continua até atingir

Figura 6 – Diagrama líquido–vapor demonstrando as curvas de operações, com variações com a operação de alimentação para diversos casos



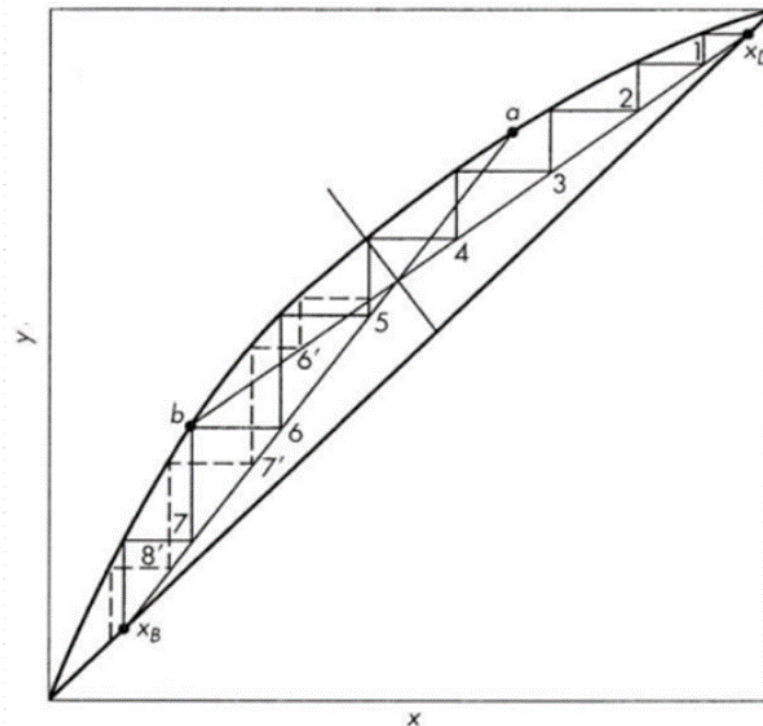
Fonte: McCabe, Smith e Harriott (2005)

a fração de fundo se tiver começado na fração de destilado, ou até atingir a fração de destilado se tiver começado na fração de fundo. É ilustrado na [Figura 7](#) o resultado final desse processo, com os pratos numerados, incluindo o refeedor. O prato em que a linha de alimentação intersecta é chamado de prato ótimo, pois é aquele que resulta no menor número possível de pratos para a coluna (McCabe; Smith; Harriott, 2005). Na [Figura 7](#), é possível observar uma linha tracejada o aumento no número de pratos na coluna quando se tem uma alimentação diferente do prato ótimo. Nesse caso, pode-se observar a troca das linhas de operação somente no prato 7, o que resulta em um total de 8 pratos, em comparação com os 7 pratos obtidos ao utilizar a linha de alimentação, onde se obtém o melhor prato para alimentação. (McCabe; Smith; Harriott, 2005).

2.3 Algoritmos Genéticos

Algoritmos Genéticos (AG) são técnicas que se baseiam na evolução natural, inicialmente proposta por Charles Darwin em torno de 1850 e posteriormente aprimoradas no desenvolvimento da pesquisa na área. Essas técnicas são aplicadas em

Figura 7 – Diagrama líquido–vapor demonstrando as curvas de operações com o método McCabe–Thiele aplicado, mostrando duas possibilidades de alimentação



Fonte: McCabe, Smith e Harriott (2005)

problemas de otimização encontrados em diversas áreas (Linden, 2008).

Os AG utilizam princípios da evolução observados na natureza, onde os indivíduos mais aptos têm maiores chances de sobrevivência e são capazes de transmitir suas características para as gerações futuras. Essa abordagem foi proposta por John Holland em 1975 e baseia-se em um modelo estocástico que gera resultados heurísticos (Linden, 2008).

Os AG são adequados para explorar uma ampla quantidade de possibilidades com menos capacidade de processamento do que uma busca bruta, que verifica todos os resultados possíveis. Os AG conseguem buscar os melhores resultados com base nos anteriores, evitando ficar presos em máximos locais. Além disso, mesmo os resultados menos favoráveis não são completamente descartados, pois podem conter informações relevantes para a detecção do máximo global. Isso é possível graças a técnicas como o crossover e a mutação, que garantem a diversidade genética da população (Gen; Cheng, 2000; Linden, 2008).

No início do AG, define-se uma população composta por indivíduos representados por cromossomos. Cada cromossomo contém um determinado número de genes,

que podem ser escolhidos de acordo com o problema em questão. Neste trabalho, a representação dos genes será binária, utilizando bits, mas existem outras formas de representação (Linden, 2008).

Uma vez gerada a população, é aplicada uma função de avaliação para atribuir uma pontuação a cada indivíduo. A função de avaliação é responsável por atribuir uma pontuação ou valor de aptidão a cada indivíduo da população. Ela reflete a medida de desempenho desejada para o problema em questão e orienta a seleção dos indivíduos mais aptos para reprodução. A função pode ser direta e objetiva, maximizando ou minimizando um valor numérico, ou mais complexa, considerando múltiplos critérios de desempenho. É importante projetar uma função de avaliação que seja capaz de distinguir entre indivíduos bons e ruins e produzir valores positivos para todos os indivíduos, pois serão utilizados na roleta, explicada posteriormente (Gen; Cheng, 2000; Linden, 2008; Vazquez–Castillo et al., 2009).

O processo de reprodução prioriza os indivíduos com melhores avaliações. Um dos métodos mais comuns é o da roleta, em que cada cromossomo recebe uma fatia proporcional à sua avaliação em relação à avaliação total da população. O número de vezes que a roleta é girada depende do algoritmo, mas tradicionalmente o número de filhos é igual ao número de pais, correspondendo ao tamanho da população (Linden, 2008; Lucas, 2002).

Para aumentar a variabilidade dos descendentes, são utilizados métodos de crossover e mutação. O crossover se baseia no processo natural da reprodução sexuada e pode ser implementado de várias maneiras. O crossover de um ponto é o método mais básico, em que ocorre um corte no cromossomo dos pais em um ponto específico, resultando em um cromossomo filho com uma combinação de genes dos pais. Os demais genes dos pais geralmente são combinados para gerar um segundo filho, podendo haver variações de acordo com a implementação do AG. Métodos de crossover mais complexos podem ser aplicados em projetos que exigem maior complexidade nesse processo.

As mutações também são inspiradas em processos biológicos e desempenham um papel importante na variabilidade genética. No entanto, assim como em organismos complexos, mutações podem ser benéficas ou prejudiciais no AG. Portanto, é necessário ter cuidado ao definir a probabilidade de ocorrência de mutações, levando em consideração a fase do algoritmo e sua progressão. As mutações geralmente envolvem

a alteração de um bit, por exemplo, mudando seu valor de 0 para 1 em uma determinada posição do gene. Essa alteração pode ter um impacto significativo, diminuto ou quase nenhum na avaliação dos indivíduos antecessores, razão pela qual a probabilidade de mutação geralmente é baixa, em torno de 0,5%, dependendo do programa.

Por fim, é realizada uma avaliação para verificar se a população alcançou os objetivos desejados. Em caso positivo, o AG é finalizado; caso contrário, é feita uma nova iteração em busca da convergência esperada.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Descrição do sistema

Neste estudo, considera-se uma coluna de destilação contínua destinada à separação de uma mistura binária. Para a avaliação do desempenho e do dimensionamento preliminar, adota-se a simulação pelo método de McCabe–Thiele, por se tratar de uma abordagem clássica e didática, capaz de produzir estimativas preliminares consistentes, desde que sua aplicação seja adequada ao caso analisado, além de oferecer recursos gráficos que facilitam a interpretação dos estágios de equilíbrio e das linhas de operação. A simulação permite estimar o número de pratos teóricos N necessários. Com base nesses resultados, emprega-se um algoritmo genético para a otimização operacional da coluna, buscando minimizar o custo total (associado ao consumo de energia e à manutenção dos pratos) por meio da variação do fator de alimentação q e da razão de refluxo r_D , respeitando as especificações de pureza do destilado e do fundo.

As simulações foram implementadas em Python (3.12.11), com *uv* e VSCode, utilizando bibliotecas numéricas e de visualização (NumPy, SciPy, Matplotlib) e otimização por algoritmo genético (DEAP). As versões empregadas foram:

- **Python:** 3.12.11
- **uv:** 0.7.14
- **VS Code:** 1.105.1
- **NumPy:** 2.3.4
- **SciPy:** 1.16.2
- **Matplotlib:** 3.10.7
- **scienceplots:** 2.2.1
- **DEAP:** 1.4.3

O hardware empregado é básico, sem requisitos especiais, sendo as simulações executadas em sistema operacional Windows.

3.2 Sistemas e dados termodinâmicos

3.2.1 Condições de operação

Neste estudo, selecionaram-se os pares binários benzeno–tolueno e etanol–água por serem misturas já amplamente estudadas e apresentarem diagramas de equilíbrio líquido–vapor amplamente documentados. O primeiro é classicamente próximo da idealidade, ao passo que o segundo exibe não idealidade marcante (com formação de azeótropo), o que permite avaliar a ferramenta tanto em um cenário quase ideal quanto em outro com efeitos relevantes de não idealidade (Smith; Van Ness; Abbott, 2007).

Adotou-se como pressão de operação 1,01 bar (pressão atmosférica), por se tratar de condição usual e segura para ambos os sistemas (McCabe; Smith; Harriott, 2005). Com relação às composições do sistema (fundo, alimentação e destilado), todas as frações são consideradas em base molar. A composição de fundo foi fixada como alvo em aproximadamente 5%, entendida como valor de referência que pode variar em função da razão de refluxo r_D e do fator de alimentação q . Ainda assim, o algoritmo é configurado para incentivar a aproximação deste valor.

Para as composições de alimentação e de destilado, definiram-se três níveis para cada corrente em cada mistura, totalizando nove combinações por sistema. Essa escolha visa demonstrar uma gama de possibilidades (de cenários com menor exigência até configurações mais desafiadoras) sem extrapolar os limites físicos do sistema, como ocorre por exemplo para a mistura etanol–água, que apresenta a formação de um azeótropo homogêneo, na pressão do sistema adotada, com temperatura inicial aproximada de 78,2°C na composição de 89,43% molar de etanol. As correntes de alimentação consideradas foram de 30%, 45% e 60%. Para o destilado, adotaram-se de 75%, 80% e 85%. Essa grade de composições permite explorar diferentes possibilidades operacionais e avaliar a robustez do procedimento de síntese e otimização. As combinações de composições estão explicitadas na Tabela 1.

3.2.2 Modelos utilizados

Para a modelagem adotada neste trabalho, utilizaram-se modelos conhecidos na literatura, de modo a assegurar a obtenção de dados essenciais para as etapas

Tabela 1 – Combinação de composições para benzeno–tolueno e etanol–água

Mistura	x_F	x_D	x_B
Benzeno–tolueno	0,3	0,75	0,05
Benzeno–tolueno	0,3	0,8	0,05
Benzeno–tolueno	0,3	0,85	0,05
Benzeno–tolueno	0,45	0,75	0,05
Benzeno–tolueno	0,45	0,8	0,05
Benzeno–tolueno	0,45	0,85	0,05
Benzeno–tolueno	0,6	0,75	0,05
Benzeno–tolueno	0,6	0,8	0,05
Benzeno–tolueno	0,6	0,85	0,05
Etanol–água	0,3	0,75	0,05
Etanol–água	0,3	0,8	0,05
Etanol–água	0,3	0,85	0,05
Etanol–água	0,45	0,75	0,05
Etanol–água	0,45	0,8	0,05
Etanol–água	0,45	0,85	0,05
Etanol–água	0,6	0,75	0,05
Etanol–água	0,6	0,8	0,05
Etanol–água	0,6	0,85	0,05

Fonte: Autoria própria (2026)

subsequentes do projeto.

Um dos modelos empregados é a equação de Antoine, que estabelece a relação entre temperatura e pressão de vapor de uma substância pura por meio de três constantes específicas (A, B, C), válidas para uma determinada faixa de temperatura. Neste trabalho, utilizam-se estas constantes expressas em temperatura absoluta K e pressão em bar. A finalidade da equação de Antoine é a obtenção da pressão de saturação a partir da temperatura, permitindo a construção da curva de equilíbrio líquido–vapor (ELV) e sua aplicação na Eq. (41).

A temperatura de saturação em cada ponto da malha de composições é determinada numericamente pelo método *fsolve*, disponível em `scipy.optimize`. A resolução envolve a lei de Raoult modificada, já apresentada na Eq. (42). Nessa formulação, a modificação em relação à lei de Raoult ideal ocorre pela inclusão do coeficiente de atividade γ_i , utilizado para representar os desvios de idealidade da fase líquida. Assim, a pressão parcial do componente i na fase vapor pode ser expressa por:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}$$

em que y_i representa a fração molar do componente i na fase vapor, P é a pressão total

do sistema, x_i é a fração molar do componente i na fase líquida, γ_i é o coeficiente de atividade e P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente puro na temperatura T .

Outro modelo relevante empregado neste estudo é o de Van Laar, representada na Eq. (43), utilizado para o cálculo dos coeficientes de atividade γ , contribuindo para a construção da curva de ELV por meio da correção da não idealidade da fase líquida. Esse modelo foi escolhido por atender adequadamente aos objetivos deste trabalho e por apresentar formulação relativamente simples quando comparado a modelos mais complexos, como Wilson e NRTL, cuja aplicação é mais indicada em sistemas que exigem maior rigor termodinâmico.

Os principais parâmetros termodinâmicos utilizados nas simulações e nos cálculos descritos anteriormente são sintetizados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros termodinâmicos utilizados na simulação das misturas binárias

Parâmetro	benzeno	tolueno	etanol	água
A_i	4.72583	4.07827	5.37229	5.20389
B_i	1660.652	1343.943	1670.409	1733.926
C_i	-1.461	-53.773	-40.191	-39.485
A_{12}		0		1.6798
A_{21}		0		0.9227
$T_e(K)$	353.25	383.75	351.55	373.15
$C_{p,L}(\frac{kJ}{molK})$	(2) 0.1554	(2) 0.1789	(3) 0.1436	(3) 0.0757
$C_{p,V}(\frac{kJ}{molK})$	(2) 0.1054	(2) 0.1311	(3) 0.0753	(3) 0.0390
(1) $\Delta H_{\text{vap},b}(\frac{kJ}{mol})$	30.7583	33.5444	38.6878	40.8054

Fonte: Elaborado pelo autor (2026) a partir de dados de (Perry; Green; Maloney, 1997)

- (1) Valores calculados correspondem ao calor de vaporização no ponto normal de ebulição do componente.
- (2) Obtidos por meio de cálculos em temperatura média representativa da faixa de operação da coluna de benzeno–tolueno, adotando-se 370 K.
- (3) Obtidos por meio de cálculos em temperatura média representativa da faixa de operação da coluna de etanol–água, adotando-se 360 K.

3.2.3 Balanços de Energia

Neste trabalho, empregam-se balanços de energia aplicados à coluna de destilação baseado nas relações entálpicas de McCabe, Smith e Harriott (2005), com simplificações compatíveis com o caráter preliminar do modelo. Assume-se que a coluna opera com perdas de calor desprezíveis para o ambiente. Assim, a partir das Eqs. (45) e (46), e considerando as entalpias específicas das correntes de alimentação,

fundo e destilado, obtém-se a Eq. (62), que expressa o balanço energético global do sistema (McCabe; Smith; Harriott, 2005; Abolpour et al., 2013).

$$FH_F + q_r = DH_D + BH_B + q_c \quad (62)$$

Os termos q_r e q_c representam, respectivamente, o calor fornecido ao refeedor e o calor removido no condensador. As grandezas H_F , H_D e H_B correspondem às entalpias específicas das correntes de alimentação, destilado e fundo. Esses termos são empregados no cálculo e na correção das entalpias de vaporização nas diferentes temperaturas ao longo da coluna e de seus respectivos fluxos, conforme descrito pelas equações a seguir.

$$\Delta H_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap},b} + (C_{p,L} - C_{p,V})(T - T_{\text{ref}}) \quad (63)$$

$$H_y = \Delta H_{\text{vap}} + C_{p,V}(T - T_{\text{ref}}) \quad (64)$$

$$\Delta H_{\text{vap},\text{mis}} = z_1 \Delta H_{\text{vap},1} + z_2 \Delta H_{\text{vap},2} \quad (65)$$

$$H_{l,\text{mis}} = (z_1 C_{p,L,1} + z_2 C_{p,L,2})(T - T_{\text{ref}}) \quad (66)$$

$$H_{v,\text{mis}} = \Delta H_{\text{vap},\text{mis}} + (z_1 C_{p,V,1} + z_2 C_{p,V,2})(T - T_{\text{ref}}) \quad (67)$$

As Eqs. (63) a (67) representam as relações utilizadas para estimar as entalpias associadas às correntes líquida e vapor em misturas binárias. Na Eq. (63), ΔH_{vap} representa a entalpia de vaporização corrigida para a temperatura T , enquanto $\Delta H_{\text{vap},b}$ corresponde à entalpia de vaporização tomada como referência para o componente. Os termos $C_{p,L}$ e $C_{p,V}$ representam, respectivamente, as capacidades caloríficas molares do componente nas fases líquida e vapor. Já T corresponde à temperatura da corrente avaliada, e T_{ref} representa a temperatura de referência adotada para o cálculo das entalpias.

Na Eq. (64), H_y representa a entalpia molar da fase vapor, calculada a partir da entalpia de vaporização corrigida e da contribuição de calor sensível da fase vapor. O termo $C_{p,V}(T - T_{\text{ref}})$ representa essa contribuição sensível, considerando a diferença entre a temperatura da corrente e a temperatura de referência.

Para as misturas binárias, a Eq. (65) define a entalpia de vaporização da mistura, $\Delta H_{\text{vap,mis}}$, como uma média ponderada pelas frações molares dos componentes. Nessa expressão, z_1 e z_2 representam as frações molares dos componentes 1 e 2 na mistura, enquanto $\Delta H_{\text{vap},1}$ e $\Delta H_{\text{vap},2}$ correspondem às entalpias de vaporização corrigidas dos respectivos componentes.

As Eqs. (66) e (67) são utilizadas para estimar, respectivamente, a entalpia da mistura na fase líquida, $H_{l,\text{mis}}$, e a entalpia da mistura na fase vapor, $H_{v,\text{mis}}$. Nessas equações, $C_{p,L,1}$ e $C_{p,L,2}$ representam as capacidades caloríficas molares dos componentes 1 e 2 na fase líquida, enquanto $C_{p,V,1}$ e $C_{p,V,2}$ representam as capacidades caloríficas molares desses componentes na fase vapor. Assim, as entalpias das misturas são obtidas pela soma ponderada das contribuições de cada componente, considerando suas respectivas frações molares e a diferença de temperatura em relação a T_{ref} . No caso da Eq. (67), o termo $\Delta H_{\text{vap,mis}}$ representa a contribuição latente associada à vaporização da mistura, uma vez que a referência entálpica adotada se encontra na fase líquida. Por esse motivo, a Eq. (66), utilizada para a mistura na fase líquida, não apresenta esse termo, sendo composta apenas pela contribuição de calor sensível.

Neste trabalho, as propriedades foram calculadas em relação a uma temperatura de referência definida pela temperatura de fundo da coluna. Essa escolha permite manter uma mesma base para o cálculo das entalpias das correntes envolvidas no balanço de energia. Dessa forma, para cada componente da mistura, a entalpia de vaporização foi corrigida por meio da Eq. (63), enquanto as entalpias das fases líquida e vapor foram estimadas pelas Eqs. (66) e (67), de acordo com a composição e a temperatura da corrente analisada.

Nos cálculos realizados, considera-se que o destilado é completamente condensado após a passagem pelo condensador. Dessa forma, tanto a entalpia do destilado, H_D , quanto a entalpia do produto de fundo, H_B , são calculadas com base na Eq. (66). Já a entalpia da alimentação depende do estado térmico da corrente, representado pelo fator de alimentação q . Quando $q > 1$, a alimentação encontra-se como líquido subresfriado, sendo representada pela entalpia da fase líquida, conforme a Eq. (66). Para valores de $0 < q < 1$, há coexistência das fases líquida e vapor, de modo que a entalpia da alimentação é obtida por uma média ponderada entre as Eqs. (66) e (67), utilizando-se q como peso da contribuição líquida e $(1 - q)$ como peso da contribuição vapor (McCabe; Smith; Harriott, 2005). Por fim, quando $q < 0$, a alimentação encontra-se

como vapor superaquecido, sendo representada pela entalpia da fase vapor, conforme a Eq. (67).

Dessa forma, os únicos termos restantes para a completa determinação do balanço energético, conforme a Eq. (62), são q_r e q_c . Pela análise dessa equação, observa-se que, ao se determinar um desses termos, o outro pode ser obtido diretamente por isolamento algébrico, assim, torna-se suficiente a escolha de apenas um deles para o cálculo. Neste trabalho, optou-se por determinar inicialmente q_c . Para isso, calculam-se os valores de ΔH_{vap} para cada componente da mistura e, em seguida, aplica-se a Eq. (64). Dessa forma, obtém-se a Eq. (68), utilizada para a determinação de q_c :

$$q_c = \Delta H_{vap,mis} V_{n+1} \quad (68)$$

Em que V_{n+1} representa a vazão de vapor associada à corrente de topo da coluna. A partir da determinação das cargas térmicas do refeedor, q_r , e do condensador, q_c , a carga térmica total requerida pela coluna pode ser calculada pela soma dessas duas parcelas, conforme apresentado a seguir:

$$q_{total} = q_r + q_c \quad (69)$$

A Eq. (69) representa a energia total consumida, expressa em [kJ], a qual é empregada na formulação da função objetivo.

3.2.3.1 Comparação complementar das curvas ELV com o DWSIM

Como forma de verificação complementar das curvas de equilíbrio líquido–vapor geradas pelo modelo implementado em Python, utilizou-se o simulador de processos DWSIM. Trata-se de um simulador de código aberto aplicado à modelagem e análise de processos químicos, que permite o uso de diferentes modelos termodinâmicos e pacotes de propriedades. Essa comparação teve como objetivo avaliar a coerência dos resultados obtidos para as misturas benzeno–tolueno e etanol–água, sem caracterizar uma validação experimental direta.

No DWSIM, as curvas foram geradas por meio da ferramenta *Binary Envelope*, utilizando frações molares, pressão de 1,01 bar e o pacote termodinâmico NRTL. Os pontos obtidos no simulador foram posteriormente comparados com as curvas calculadas pelo modelo desenvolvido, por meio da sobreposição gráfica e do cálculo dos desvios entre as frações molares da fase vapor.

Essa comparação foi empregada apenas como etapa de verificação da tendência das curvas ELV, uma vez que os resultados principais do trabalho foram obtidos pelo modelo implementado em Python. Dessa forma, o DWSIM foi utilizado como referência complementar para avaliar se as curvas geradas apresentavam comportamento compatível com aquele previsto por um simulador de processos.

3.3 Síntese por McCabe–Thiele

3.3.1 Premissas e linhas de operação

Para a construção da simulação, torna-se necessário definir previamente as linhas de operação da coluna. Inicialmente, determinam-se as linhas de retificação e de alimentação por meio das Eqs. (56) e (60), respectivamente, a partir dos valores das variáveis q e r_D . Com essas duas retas, obtém-se o ponto de interseção entre ambas, o qual é utilizado para determinar a linha de esgotamento.

Para isso, igualam-se as Eqs. (56) e (60) e isola-se o valor de x_{int} , resultando na Eq. (70):

$$x_{int} = \frac{x_F(r_D + 1) + x_D(q - 1)}{q + r_D} \quad (70)$$

Com o valor obtido pela Eq. (70), sua substituição em qualquer uma das Eqs. (56) ou (60) permite determinar a coordenada correspondente no eixo y , representada pela variável y_{int} .

Com o ponto de interseção definido por suas coordenadas x_{int} e y_{int} , é possível determinar a linha de esgotamento a partir da composição de fundo, representada por x_B . Considerando os pontos (x_{int}, y_{int}) e (x_B, x_B) , calcula-se o coeficiente angular da reta e, posteriormente, seu coeficiente linear. Dessa forma, obtém-se a equação da linha de esgotamento, apresentada na Eq. (71):

$$y_{m+1} = \frac{y_{int} - x_B}{x_{int} - x_B} x_m + \left(1 - \frac{y_{int} - x_B}{x_{int} - x_B}\right) x_B \quad (71)$$

Assim, com as Eqs. (56), (60) e (71), são definidas todas as linhas de operação necessárias à construção do diagrama de McCabe–Thiele. O passo remanescente para completar a estrutura do diagrama consiste na obtenção da curva de equilíbrio líquido–vapor, determinada por meio da Eq. (42). Neste trabalho, considera-se que a fase vapor

pode ser representada como gás ideal, hipótese compatível com a pressão de operação adotada e frequentemente empregada em análises de destilação (Koretsky, 2007).

3.3.2 Construção dos estágios teóricos pelo método de McCabe–Thiele

A construção dos estágios teóricos constitui a etapa remanescente e central do procedimento de McCabe–Thiele, pois permite determinar a quantidade de estágios de equilíbrio necessária para os parâmetros operacionais selecionados. O procedimento inicia-se no ponto associado à composição de destilado x_D , localizado sobre a diagonal do diagrama ($y \times x$), em que as composições das fases líquida e vapor são equivalentes.

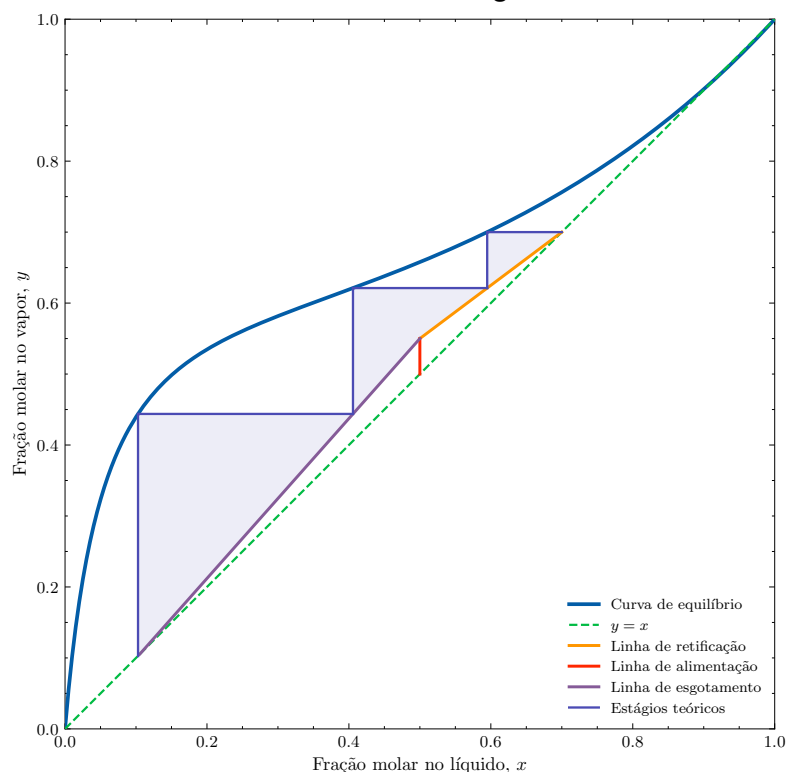
A partir desse ponto, traça-se um deslocamento horizontal até a curva de equilíbrio líquido–vapor (ELV), obtendo-se a composição de equilíbrio correspondente. Em seguida, realiza-se um deslocamento vertical até a linha de operação aplicável àquela região da coluna. Inicialmente, utiliza-se a linha de retificação; posteriormente, após a transição associada ao ponto de alimentação, o procedimento passa a empregar a linha de esgotamento.

Esse processo é repetido de forma sucessiva, de modo que o ponto final de uma iteração passa a ser o ponto inicial da iteração seguinte. A construção dos degraus prossegue até que a composição calculada atinja ou ultrapasse a composição especificada para o fundo da coluna, indicada por composição de fundo x_B . Ao final desse procedimento, obtém-se o diagrama de McCabe–Thiele completo para as condições simuladas.

O número de pratos teóricos foi definido a partir da quantidade de degraus construídos entre a curva de equilíbrio e as linhas de operação, desconsiderando-se o último estágio, correspondente ao refeedor. Na implementação computacional, essa contagem é realizada a partir do número de iterações necessárias para alcançar o critério de parada estabelecido em relação à composição de fundo.

Com as coordenadas geradas em cada iteração armazenadas, torna-se possível construir graficamente o diagrama descrito anteriormente. Essa representação permite visualizar, em um único gráfico, a diagonal de equilíbrio, a curva de equilíbrio líquido–vapor (ELV), as linhas de operação e os degraus correspondentes aos pratos teóricos e o refeedor do método de McCabe–Thiele. Um exemplo dessa representação é apresentado na [Figura 8](#), referente à mistura etanol–água.

Figura 8 – Representação do diagrama de McCabe–Thiele para a mistura etanol–água



Fonte: Autoria própria (2026)

A Figura 8 apresenta um exemplo do diagrama gerado para a mistura etanol–água. As condições utilizadas foram $x_F = 0,50$, $x_D = 0,95$, $x_B = 0,06$, $q = 1,00$ e $r_D = 2,50$, com as composições expressas em fração molar.

3.4 Formulação da função objetivo

A função objetivo representa a grandeza a ser minimizada no processo de otimização desenvolvido neste trabalho. Para sua formulação, consideram-se fatores quantificáveis e relacionados ao comportamento operacional da coluna, de modo a permitir uma análise objetiva do desempenho do sistema. Nesse sentido, adota-se o custo ao longo do tempo como métrica principal, pois essa abordagem permite converter características operacionais da coluna em uma unidade comum de comparação, expressa em termos monetários.

Como o objetivo do trabalho é determinar uma condição de equilíbrio entre a razão de refluxo e o número de pratos teóricos, esses dois elementos são utilizados como base para a construção da função objetivo. A razão de refluxo está diretamente associada ao consumo energético da coluna: quanto maior o refluxo, maior tende a ser

a quantidade de vapor a ser condensada no topo, elevando a demanda térmica do condensador. Ao mesmo tempo, o aumento do líquido retornado à coluna também implica maior carga térmica no refeedor, uma vez que esse líquido precisa ser novamente aquecido para manter a operação de separação (McCabe; Smith; Harriott, 2005).

Dessa forma, o efeito da razão de refluxo sobre o desempenho econômico da coluna é representado, inicialmente, pelo consumo energético associado ao condensador e ao refeedor. Para isso, utilizam-se as equações desenvolvidas na Seção 3.2.3, por meio das quais se obtém q_{total} , definido na Eq. (69) como a soma das cargas térmicas do condensador e do refeedor. Entretanto, para a função objetivo proposta, esse termo foi adaptado de modo a incluir uma parcela adicional de energia quando a alimentação se encontra na condição de vapor superaquecido.

Essa consideração foi adotada porque, em determinadas situações, o algoritmo pode favorecer valores negativos de q , uma vez que o aumento da entalpia da corrente de alimentação tende a reduzir a carga térmica requerida no refeedor. No entanto, do ponto de vista operacional, a alimentação de uma coluna de destilação geralmente não se encontra naturalmente superaquecida, sendo mais comum sua entrada como líquido sub-resfriado, líquido saturado, mistura líquido-vapor ou vapor saturado. Além disso, quando a corrente de alimentação é aquecida antes da entrada na coluna, esse aquecimento normalmente está associado ao fornecimento de energia externa ou à recuperação de calor de outras correntes do processo, prática discutida em estudos de integração energética em colunas de destilação (Soave; Feliu, 2002; Bandyopadhyay, 2007). Dessa maneira, a inclusão de uma parcela energética adicional evita que valores negativos de q sejam favorecidos artificialmente pela função objetivo.

Como definido por Geankoplis (2003), o parâmetro q , associado à condição térmica da alimentação no método de McCabe–Thiele, pode ser expresso em termos entálpicos por:

$$q = \frac{H_V - H_F}{H_V - H_L} \quad (72)$$

em que H_V é a entalpia do vapor saturado da alimentação, H_L é a entalpia do líquido saturado da alimentação e H_F é a entalpia da corrente de alimentação em sua condição de entrada. Para o caso de vapor superaquecido, tem-se $H_F > H_V$ e, conseqüentemente, $q < 0$. Manipulando a Eq. (72), obtém-se:

$$H_F - H_V = -q (H_V - H_L) \quad (73)$$

Considerando que a diferença $H_V - H_L$ pode ser aproximada pela entalpia de vaporização da mistura, ΔH_{vap} , a energia adicional associada ao superaquecimento da alimentação pode ser estimada por:

$$q_{extra} = F \max(0, -q) \Delta H_{vap} \quad (74)$$

em que F representa a vazão molar da alimentação. O termo $\max(0, -q)$ garante que essa contribuição energética seja considerada apenas quando $q < 0$, ou seja, quando a alimentação se encontra como vapor superaquecido.

Dessa maneira, a carga térmica total utilizada na função objetivo passa a ser expressa por:

$$q_{total} = q_r + q_c + q_{extra} \quad (75)$$

Para os pratos teóricos, adotou-se como parcela de custo o valor associado à manutenção dos pratos da coluna. Essa escolha se justifica pelo fato de que, durante a operação, esses internos estão sujeitos a diferentes mecanismos de degradação e perda de desempenho, como obstrução, incrustação, corrosão, deposição de sólidos, precipitação de sais, formação de coque ou polímeros, além de danos mecânicos decorrentes de condições operacionais inadequadas. Esses fenômenos podem reduzir a área efetiva de contato líquido-vapor, aumentar a queda de pressão, favorecer a inundação da coluna e comprometer a eficiência de separação (Kister, Henry Z, 2003).

Dessa forma, a manutenção dos pratos torna-se necessária para preservar o desempenho operacional da coluna, justificando sua utilização como uma métrica econômica neste trabalho. Assim, o custo de manutenção foi adotado como medida representativa do impacto econômico associado ao número de estágios teóricos, uma vez que o aumento da quantidade de pratos tende a elevar as demandas de inspeção, reparo e eventual substituição desses internos.

A formulação econômica adotada neste trabalho foi baseada na abordagem proposta por Abolpour et al. (2013), na qual a otimização da coluna é conduzida a partir da relação entre o consumo energético e o custo associado aos pratos. Para isso, os autores definem um parâmetro econômico, representado por parâmetro econômico ϕ , que expressa a influência relativa entre o custo da energia e a depreciação de um prato da coluna, conforme apresentado na Eq. (76):

$$\phi = \frac{C_E}{C_E + C_P} \quad (76)$$

em que C_E representa o custo energético associado à operação da coluna, enquanto C_P representa o custo associado à depreciação ou manutenção de um prato. Dessa forma, ϕ atua como fator de ponderação entre as duas parcelas consideradas na análise econômica. Valores mais elevados de ϕ indicam maior influência relativa do custo energético, enquanto valores menores indicam maior influência relativa da depreciação dos pratos.

Neste trabalho, adotou-se $\phi = 0,02$, conforme utilizado por [Abolpour et al. \(2013\)](#). A adoção desse valor permite manter coerência com a abordagem econômica proposta na literatura e representar a relação entre os custos energéticos e os custos associados aos pratos da coluna.

Com base nesse parâmetro, [Abolpour et al. \(2013\)](#) propõem um parâmetro de custo operacional que combina a carga térmica total requerida pela coluna e o número de pratos. Neste trabalho, essa formulação foi adaptada para as condições simuladas pelo método de McCabe–Thiele, considerando a carga térmica total q_{total} e o número de pratos teóricos N . Assim, define-se o índice econômico operacional Φ , conforme a Eq. (77):

$$\Phi = \frac{q_{\text{total}}}{3600} \phi + N (1 - \phi) \quad (77)$$

Embora a formulação utilize termos associados ao custo operacional, Φ é tratado, neste trabalho, como um índice econômico ponderado, e não como o cálculo direto de um custo monetário. Essa interpretação é adotada porque a Eq. (77) combina uma parcela associada à carga térmica total da coluna com uma parcela relacionada ao número de pratos teóricos. Assim, a minimização de Φ permite buscar uma condição de compromisso entre a redução do consumo energético, influenciado principalmente pela razão de refluxo, e a redução da quantidade de pratos necessários à separação.

Além do índice econômico operacional, considera-se também a composição de fundo da coluna, representada por composição de fundo x_B . Esse parâmetro é especificado inicialmente como meta de separação; contudo, em função das combinações assumidas para a razão de refluxo e para o fator térmico de alimentação, a composição obtida pelo método de McCabe–Thiele pode se afastar do valor desejado. Por esse motivo, a função objetivo final incorpora uma penalização associada ao desvio entre a composição de fundo ideal e a composição de fundo calculada.

Dessa forma, define-se a função objetivo $\hat{\Phi}$, composta pelo índice econômico

operacional Φ e por um termo de penalização relacionado ao desvio de x_B , conforme apresentado na Eq. (78):

$$\widehat{\Phi} = 2^{P_{xb}}(|x_{Bref} - x_{Breal}|) \Phi \quad (78)$$

Na Eq. (78), x_{Bref} corresponde ao valor de composição de fundo especificado como entrada do modelo, enquanto x_{Breal} representa a composição efetivamente obtida ao final da construção pelo método de McCabe–Thiele. O parâmetro P_{xb} define o peso atribuído à penalização: quando $P_{xb} = 0$, a função objetivo final se reduz ao índice Φ ; quando $P_{xb} > 0$, desvios maiores entre x_{Bref} e x_{Breal} elevam o valor de $\widehat{\Phi}$, tornando essas soluções menos favoráveis no processo de otimização.

Ressalta-se que essa penalização não garante que a composição ideal de fundo seja sempre atingida. Em determinadas condições, as limitações físicas do sistema e as restrições impostas à separação podem impedir que x_{Breal} coincida exatamente com x_{Bref} . Nesses casos, o termo de penalização atua como mecanismo de direcionamento, conduzindo o algoritmo genético para soluções que se aproximem, tanto quanto possível, da especificação desejada.

3.5 Algoritmo Genético

Para este projeto, optou-se pelo uso de algoritmo genético como método de otimização, uma vez que a função objetivo apresenta comportamento não linear e depende simultaneamente do fator térmico de alimentação q e da razão de refluxo r_D . A variação dessas duas grandezas altera diretamente a construção das linhas de operação, a contagem dos pratos teóricos N , a carga térmica total da coluna e, consequentemente, o valor da função objetivo.

Nesse contexto, métodos simples de minimização linear não são adequados, pois o problema envolve variáveis contínuas associadas a uma resposta parcialmente discreta, representada pelo número de pratos teóricos. Além disso, determinadas combinações de q e r_D podem gerar regiões numericamente desfavoráveis ou inviáveis, exigindo um método de busca capaz de explorar diferentes regiões do espaço de soluções.

Dessa forma, o algoritmo genético foi empregado por apresentar boa aplicabilidade em problemas multivariáveis e não lineares, além de permitir o ajuste de parâmetros como tamanho da população, número de gerações, probabilidade de cruzamento

e probabilidade de mutação. Esses parâmetros possibilitam controlar o equilíbrio entre diversidade populacional, tempo computacional e capacidade de busca por soluções com menor valor da função objetivo.

3.5.1 Codificação do indivíduo

Para a definição do indivíduo no algoritmo genético, optou-se por utilizar diretamente as variáveis de decisão do problema, isto é, o fator de alimentação q e a razão de refluxo r_D . Essa escolha permite que cada indivíduo represente uma condição operacional específica da coluna, facilitando a exploração do espaço de busca pelo algoritmo.

Dessa forma, para cada combinação de q e r_D , realiza-se a construção do diagrama de McCabe–Thiele, obtendo-se o número de pratos teóricos N . Além disso, a condição representada pelo indivíduo também resulta em uma carga térmica total específica, utilizada na composição do índice econômico operacional. A partir desses valores, calcula-se a função objetivo associada ao indivíduo, a qual será empregada como critério de aptidão no processo evolutivo.

Assim, cada indivíduo pode ser representado por:

$$\mathbf{x} = [q, r_D]$$

em que ($\mathbf{x}$) representa uma solução candidata no espaço de busca do algoritmo genético. Indivíduos com menores valores da função objetivo são considerados mais adequados e, portanto, apresentam maior probabilidade de contribuir para a formação das gerações seguintes.

3.5.2 Espaço de busca e restrições numéricas

Para a inicialização do algoritmo genético, torna-se necessário definir intervalos iniciais para as variáveis de decisão, de modo a direcionar a população para regiões operacionalmente plausíveis e reduzir a avaliação de soluções pouco representativas. Como os indivíduos são compostos pelo fator de alimentação q e pela razão de refluxo r_D , esses parâmetros foram utilizados como base para a geração das soluções iniciais.

No caso de q , adotou-se a faixa inicial $q \in [-1,2]$, permitindo contemplar diferentes condições térmicas da alimentação, incluindo vapor superaquecido $q < 0$, vapor saturado $q = 0$, mistura líquido-vapor $0 < q < 1$, líquido saturado $q = 1$ e líquido sub-resfriado $q > 1$. Essa faixa foi utilizada para a geração da população inicial, evitando que os indivíduos fossem concentrados em regiões de baixa relevância operacional. Valores muito inferiores a -1 tenderiam a representar correntes excessivamente superaquecidas, exigindo elevada carga térmica adicional, enquanto valores muito superiores a 2 indicariam alimentações excessivamente sub-resfriadas, afastando-se de condições usualmente empregadas em sistemas de destilação, nos quais a alimentação pode ser previamente aquecida por integração térmica com outras correntes do processo (Soave; Feliu, 2002; Kister, Henry Z., 1992).

Embora a faixa $[-1,2]$ tenha sido adotada para a inicialização, as operações de cruzamento e mutação podem gerar valores fora desse intervalo ao longo do processo evolutivo. Por esse motivo, a viabilidade térmica da alimentação foi verificada durante a avaliação da função objetivo. Para condições em que $q > 1$, a temperatura da alimentação é estimada a partir da relação entre o fator térmico, o ponto de bolha da mistura, a capacidade calorífica da fase líquida e a entalpia de vaporização. Assim, valores de q que resultem em temperaturas de alimentação inferiores ao limite mínimo estabelecido são penalizados, evitando que o algoritmo selecione soluções associadas a estados termicamente inviáveis.

Neste trabalho, adotou-se $T_{F, \min} = 298,15$ K como temperatura mínima admissível para a alimentação. Dessa forma, a variável q não é restringida apenas por um limite matemático, mas por uma condição física associada ao estado térmico da corrente de entrada. Essa estratégia permite que o algoritmo explore diferentes condições de alimentação, sem aceitar soluções que representem líquidos excessivamente sub-resfriados ou temperaturas incompatíveis com a operação real da coluna.

Para r_D , foi estabelecido um limite inferior associado à razão de refluxo mínima, representada por r_{Dm} . Abaixo desse valor, a separação especificada não é viável pelo método de McCabe–Thiele, uma vez que a coluna tenderia a exigir um número muito elevado de estágios teóricos, aproximando-se da condição de refluxo mínimo. Por outro lado, não foi imposto um limite superior rígido para r_D ao longo do processo evolutivo, pois valores elevados, embora fisicamente possíveis, aumentam a carga térmica total da coluna e tendem a ser desfavorecidos pela função objetivo (McCabe; Smith; Harriott,

2005; Tadini et al., 2018).

Para a estimativa de r_{Dm} , considerou-se a condição de alimentação como líquido saturado, isto é, $q = 1$. Nessa situação, a linha de alimentação é vertical em x_F , e o ponto de referência para o cálculo da razão de refluxo mínima é obtido pela interseção entre essa composição e a curva de equilíbrio líquido–vapor. Assim, definem-se:

$$r_{Dm} = \frac{x_D - y_{int}}{y_{int} - x_{int}} \quad (79)$$

Como forma de evitar soluções degeneradas, adotou-se também um limite inferior positivo para a razão de refluxo. Assim, quando o valor estimado de r_{Dm} resulta em uma condição muito baixa ou numericamente inadequada, utiliza-se um limite mínimo operacional $r_{Dmin,op}$, definido por:

$$r_{Dmin,op} = 0,05$$

Dessa forma, a população inicial é gerada considerando a faixa:

$$r_D \in [\max(r_{Dm}, r_{Dmin,op}), 10]$$

Após as operações de cruzamento e mutação, aplica-se um procedimento de correção para garantir que r_D não assuma valores inferiores ao limite mínimo adotado. Assim, evita-se a avaliação de soluções abaixo da razão de refluxo mínima ou de valores de refluxo muito próximos de zero, os quais poderiam gerar linhas de operação pouco representativas no diagrama de McCabe–Thiele.

Além das restrições associadas a q e r_D , também foram verificadas condições geométricas das linhas de operação. Para que uma solução seja considerada viável, o ponto de interseção entre a linha de alimentação e a linha de retificação deve permanecer dentro da região física do diagrama, respeitando $0 \leq x_{int} \leq 1$, $0 \leq y_{int} \leq 1$ e $x_B < x_{int} < x_D$. Além disso, as linhas de operação devem permanecer em uma região compatível com a curva de equilíbrio líquido–vapor e com a diagonal $y = x$, evitando configurações que resultem em ausência de força motriz adequada para a separação.

Quando alguma dessas condições não é atendida, a solução não é descartada por meio de uma penalização fixa, mas recebe uma penalização proporcional ao grau de violação observado. Essa escolha evita que diferentes soluções inviáveis recebam o mesmo valor de aptidão, permitindo que o algoritmo genético diferencie indivíduos mais próximos da região viável daqueles mais distantes. Dessa forma, o processo evolutivo

mantém informação suficiente para direcionar a população para condições fisicamente coerentes e compatíveis com a construção do diagrama de McCabe–Thiele.

3.5.3 Avaliação dos indivíduos e função de aptidão

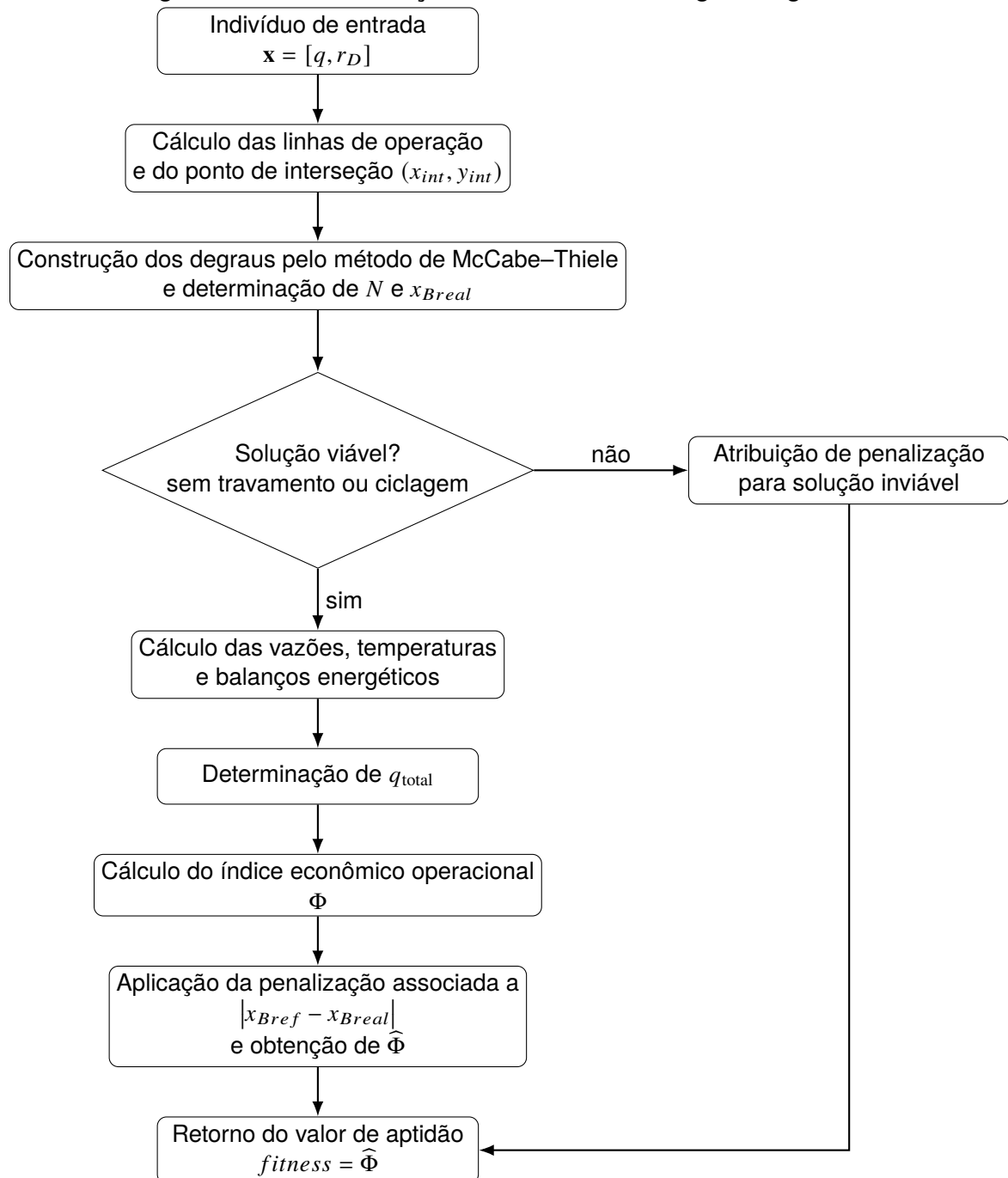
Para a avaliação de cada indivíduo, é importante destacar que cada solução candidata passa por uma simulação própria da coluna. Isso ocorre porque os parâmetros que compõem o indivíduo, representados por $[q, r_D]$, alteram diretamente as linhas de operação, a construção dos degraus pelo método de McCabe–Thiele, o número de pratos teóricos N e a carga térmica total requerida na operação simulada. Dessa forma, cada indivíduo resulta em valores específicos para as variáveis utilizadas no cálculo da função objetivo $\hat{\Phi}$.

A avaliação de cada indivíduo é realizada conforme as seguintes etapas:

1. definição das variáveis de decisão q e r_D ;
2. cálculo do ponto de interseção entre a linha de alimentação e a linha de retificação;
3. construção da linha de esgotamento;
4. contagem dos pratos teóricos pelo método de McCabe–Thiele;
5. cálculo das vazões internas e externas da coluna;
6. determinação das cargas térmicas do condensador e do refeedor;
7. cálculo do índice econômico operacional;
8. aplicação da penalização associada ao desvio da composição de fundo.

A sequência geral desse procedimento é apresentada no fluxograma da [Figura 9](#), permitindo visualizar de forma sintética como cada indivíduo é transformado em um valor de aptidão. Como o problema foi formulado como uma minimização, o algoritmo genético busca indivíduos que apresentem os menores valores da função objetivo. Assim, no contexto deste trabalho, uma solução é considerada mais adequada quando seu valor de *fitness* é reduzido, indicando menor índice econômico operacional Φ e menor penalização associada ao desvio da composição de fundo.

Figura 9 – Fluxo de avaliação de um indivíduo no algoritmo genético



Fonte: Autoria própria (2026)

3.5.4 Operadores genéticos

Os operadores genéticos utilizados neste trabalho foram definidos de acordo com a estrutura do problema de otimização e com as variáveis de decisão consideradas. Como os indivíduos são formados por variáveis contínuas, representadas por q e r_D , adotaram-se operadores compatíveis com esse tipo de representação, permitindo a recombinação e a perturbação gradual dos valores ao longo das gerações.

Na Tabela 3 são apresentados os principais parâmetros adotados na configuração do algoritmo genético, incluindo o tamanho da população, o número de gerações, o método de seleção, os operadores de cruzamento e mutação, bem como o mecanismo de preservação das melhores soluções. A seleção por torneio foi adotada por permitir

Tabela 3 – Operadores genéticos utilizados

Parâmetro	Valor	Descrição
Tamanho da população	30	número de indivíduos
Gerações	50	critério de parada
Seleção	torneio, tamanho 2	pressão seletiva
Cruzamento	$BLX - \alpha$, $\alpha = 0,5$	recombinação
Mutação	gaussiana, $\sigma = 0,5$	perturbação dos genes
Prob. cruzamento	0,9	aplicada aos pares
Prob. mutação	0,1	aplicada aos indivíduos
Elite	<i>HallOfFame</i>	preservação das melhores soluções

Fonte: Autoria própria (2026)

uma pressão seletiva moderada, favorecendo indivíduos com menor valor da função objetivo sem eliminar completamente a diversidade da população. O cruzamento do tipo $BLX - \alpha$ foi empregado por ser adequado para variáveis contínuas, pois gera novos indivíduos a partir da combinação dos valores dos pais. A mutação gaussiana, por sua vez, introduz pequenas perturbações nos genes, contribuindo para a exploração de novas regiões do espaço de busca.

Além disso, utilizou-se o mecanismo de elite por meio do *HallOfFame*, com o objetivo de preservar as melhores soluções encontradas ao longo das gerações. Esse procedimento reduz a possibilidade de perda de indivíduos promissores durante as etapas de cruzamento e mutação, tornando o processo evolutivo mais estável.

3.5.5 Elitismo e critério de parada

Durante a execução do algoritmo genético, a população passa por um ciclo evolutivo composto pelas etapas de seleção, cruzamento, mutação e atualização da população. Inicialmente, os indivíduos são selecionados de acordo com um critério de aptidão; em seguida, os indivíduos selecionados são recombinados por meio do operador de cruzamento, podendo ainda sofrer alterações pelos operadores de mutação. Ao final desse processo, uma nova população é formada e utilizada na geração seguinte.

Para que o algoritmo mantenha uma capacidade adequada de busca, é importante preservar a variabilidade entre os indivíduos da população. Entretanto, uma estratégia frequentemente empregada em algoritmos genéticos é o uso de elitismo, mecanismo que permite conservar as melhores soluções encontradas ao longo das gerações. Nesse procedimento, os indivíduos com melhor desempenho são mantidos na população, enquanto soluções menos favoráveis podem ser substituídas. Dessa forma, reduz-se a possibilidade de perda de soluções promissoras durante as etapas de cruzamento e mutação (Wirsansky, 2020).

Apesar dessa vantagem, o elitismo deve ser utilizado com cautela. Quando aplicado de forma excessiva, pode reduzir a diversidade populacional e favorecer a convergência prematura do algoritmo, fazendo com que os indivíduos se tornem muito semelhantes entre si e aumentando a possibilidade de aprisionamento em mínimos locais (Wirsansky, 2020). No presente trabalho, essa estratégia foi adotada em quantidade limitada, pois o problema envolve poucas variáveis de decisão e apresenta custo computacional relativamente baixo. Assim, a preservação de um número reduzido de indivíduos de melhor desempenho contribui para a estabilidade do processo evolutivo sem comprometer de forma significativa a diversidade da população.

Outro aspecto importante na configuração do algoritmo genético é a definição do critério de parada. Em problemas de maior complexidade ou com elevado tempo de processamento, pode-se adotar como critério a interrupção do algoritmo após várias gerações sem melhoria significativa no valor médio ou mínimo da função objetivo (Wirsansky, 2020). No entanto, para este trabalho, optou-se por utilizar o número máximo de gerações como critério de parada. Essa escolha se justifica pelo menor custo computacional do modelo e pelo fato de que um número previamente definido de gerações mostrou-se suficiente para atender aos objetivos da otimização proposta.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

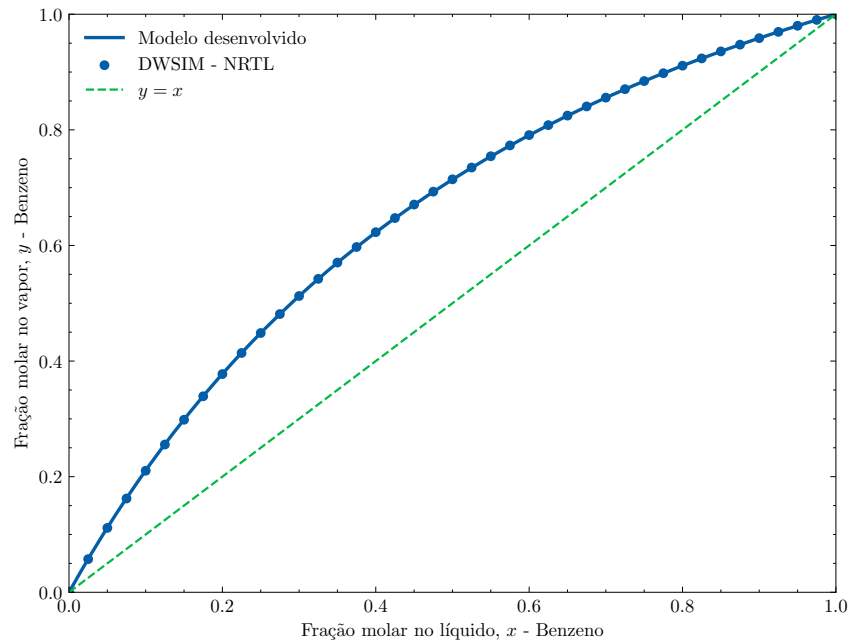
4.1 Comparação das curvas de equilíbrio líquido–vapor

As curvas de equilíbrio líquido–vapor obtidas a partir dos cálculos termodinâmicos descritos na metodologia foram comparadas com os dados gerados pelo software de simulação DWSIM. Essa comparação teve como objetivo verificar a coerência do modelo implementado em Python, uma vez que a curva ELV constitui a base para a construção dos diagramas de McCabe–Thiele e, conseqüentemente, influencia diretamente a contagem dos pratos teóricos e as etapas posteriores de otimização.

Na [Figura 10](#) é apresentada a comparação entre a curva obtida pelo modelo desenvolvido e os dados obtidos no DWSIM para a mistura benzeno–tolueno. Observa-se boa concordância entre os resultados, com a curva calculada acompanhando de forma próxima os pontos gerados pelo simulador. Esse comportamento era esperado, pois o sistema benzeno–tolueno não apresenta formação de azeótropo nas condições analisadas e possui comportamento próximo da idealidade. Dessa forma, tanto modelos mais simples, baseados em coeficientes de atividade próximos da unidade, quanto modelos termodinâmicos mais robustos tendem a representar adequadamente o equilíbrio líquido–vapor dessa mistura. Para a mistura etanol–água, apresentada na [Figura 11](#), observa-se que a curva obtida pelo modelo desenvolvido acompanha adequadamente os dados gerados pelo DWSIM. No entanto, diferentemente do comportamento observado para a mistura benzeno–tolueno, os pontos do simulador não coincidem exatamente com a curva calculada ao longo de toda a faixa de composição. As maiores diferenças são observadas aproximadamente entre $x = 0,6$ e $x = 0,8$, região em que também ocorre maior aproximação da curva em relação à diagonal $y = x$.

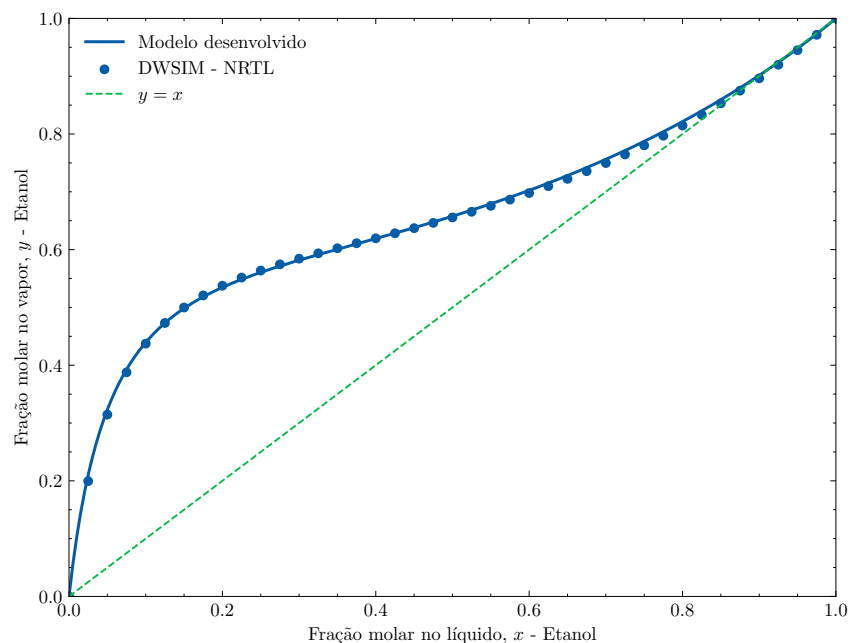
Esse comportamento é esperado, pois a mistura etanol–água apresenta maior complexidade termodinâmica, associada à não idealidade da fase líquida e à formação de azeótropo. Nessas condições, pequenas variações nos parâmetros de interação podem influenciar a forma da curva de equilíbrio líquido–vapor. Além disso, o pacote termodinâmico utilizado no DWSIM foi o NRTL, enquanto o modelo desenvolvido neste trabalho emprega os parâmetros de Van Laar. Assim, as pequenas discrepâncias observadas podem ser atribuídas às diferenças entre as formulações termodinâmicas e aos parâmetros empregados em cada abordagem ([Perry; Green; Maloney, 1997](#)).

Figura 10 – Comparação entre a curva de equilíbrio líquido–vapor obtida pelo modelo desenvolvido e os dados gerados no DWSIM para a mistura benzeno–tolueno



Fonte: Autoria própria (2026)

Figura 11 – Comparação entre a curva de equilíbrio líquido–vapor obtida pelo modelo implementado em Python e os dados gerados no DWSIM para a mistura etanol–água



Fonte: Autoria própria (2026)

Para complementar a comparação gráfica entre as curvas, foram utilizados três indicadores estatísticos: o coeficiente de determinação R^2 , o erro médio absoluto MAE_y e a raiz do erro quadrático médio $RMSE_y$. O coeficiente R^2 indica o grau de aderência entre os valores comparados, assumindo valores mais próximos de 1 quando há maior concordância entre os dados. Já o MAE_y representa o desvio médio absoluto entre as frações molares da fase vapor obtidas pelo modelo e aquelas geradas no DWSIM, enquanto o $RMSE_y$ atribui maior peso a desvios mais elevados, permitindo identificar diferenças mais acentuadas entre os conjuntos de dados (Kuhn; Johnson, 2013).

Desta forma, além da análise gráfica, calcularam-se os desvios entre os valores de composição da fase vapor obtidos pelo modelo implementado e os dados gerados no DWSIM. Para isso, os valores de y calculados pelo modelo foram interpolados nas mesmas composições líquidas avaliadas no simulador, permitindo a comparação direta entre os dois conjuntos de dados. Os resultados são apresentados na Tabela 4. Os desvios obtidos indicam boa concordância entre as curvas geradas pelo modelo

Tabela 4 – Desvios entre as curvas ELV calculadas e os dados gerados no DWSIM

Mistura	R^2	MAE_y	$RMSE_y$
Benzeno–Tolueno	0,99999	0,00021	0,00027
Etanol–Água	0,99950	0,00370	0,00448

Fonte: Autoria própria (2026)

desenvolvido e os dados provenientes do DWSIM. Para ambas as misturas, os valores de R^2 foram superiores a 0,999, indicando elevada aderência entre os dados comparados. Além disso, os valores de MAE_y e $RMSE_y$ permaneceram inferiores a 1%, o que demonstra que as diferenças entre as frações molares da fase vapor calculadas pelo modelo e aquelas geradas pelo simulador foram reduzidas.

Esses resultados reforçam que o modelo implementado reproduziu de forma satisfatória a tendência geral do equilíbrio líquido–vapor para as misturas analisadas. Embora pequenas diferenças tenham sido observadas, especialmente no sistema etanol–água, tais desvios são esperados devido às diferenças entre os modelos termodinâmicos e os parâmetros empregados em cada abordagem. Dessa forma, a comparação realizada indica que as curvas ELV obtidas são adequadas para utilização nas etapas posteriores do trabalho, incluindo a construção dos diagramas de McCabe–Thiele e a aplicação do algoritmo genético.

4.2 Resultados da otimização pelo algoritmo genético

Após a análise das curvas de equilíbrio líquido–vapor, avaliou-se o comportamento do algoritmo genético na otimização das misturas benzeno–tolueno e etanol–água. Conforme descrito na metodologia, foram simuladas nove combinações de composição para cada mistura, totalizando dezoito condições avaliadas. Em razão da quantidade de resultados gerados, esta seção apresenta apenas os casos mais representativos para a discussão da convergência e do comportamento operacional nos diagramas de McCabe–Thiele.

4.2.1 Convergência do algoritmo genético

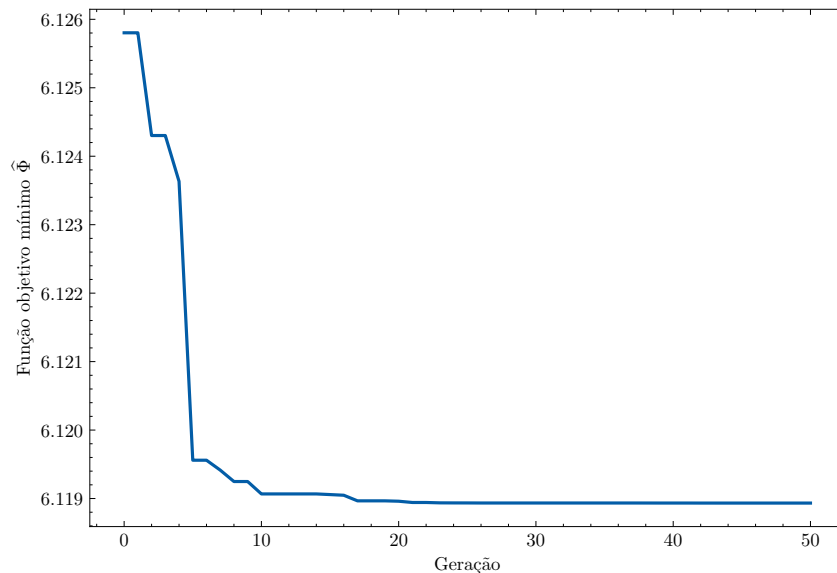
A convergência do algoritmo genético foi analisada por meio de duas métricas principais: o valor da função objetivo mínimo e o valor da função objetivo médio dos indivíduos viáveis ao longo das gerações. O valor da função objetivo mínimo representa o melhor indivíduo encontrado em cada geração, enquanto o valor da função objetivo médio viável descreve o comportamento médio da parcela da população que atendeu às restrições físicas e geométricas impostas ao problema. Essa distinção foi adotada porque indivíduos inviáveis receberam penalizações elevadas, de modo que sua inclusão direta na média poderia distorcer a interpretação gráfica da evolução da população.

Além disso, acompanhou-se a proporção de indivíduos viáveis ao longo das gerações. De modo geral, observou-se que, após as primeiras gerações, a maior parte da população passou a atender às restrições impostas, aproximando-se de uma condição em que quase todos os indivíduos avaliados eram viáveis. Os casos em que essa proporção se afastou desse comportamento estiveram associados, principalmente, a indivíduos gerados por mutação, os quais eventualmente assumiram combinações de q e r_D incompatíveis com as condições físicas ou geométricas do método de McCabe–Thiele.

Nas [Figura 12](#) e [13](#) são apresentadas, respectivamente, a evolução do valor da função objetivo mínimo e do valor da função objetivo médio viável para um caso representativo da mistura benzeno–tolueno. Observa-se que a redução mais acentuada da função objetivo ocorre nas primeiras gerações, indicando que o algoritmo identifica

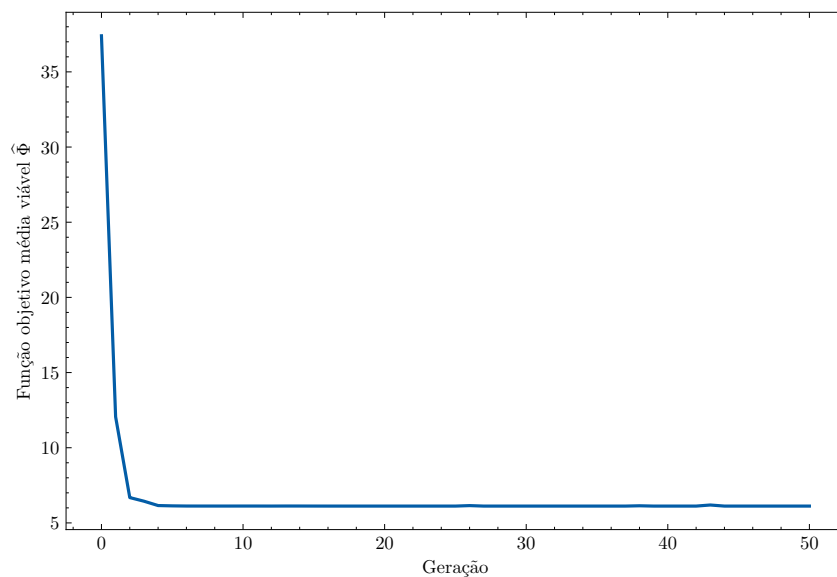
rapidamente regiões mais favoráveis do espaço de busca. Após esse período inicial, as curvas tendem à estabilização, sugerindo que a população passou a se concentrar em soluções de desempenho semelhante.

Figura 12 – Evolução do valor da função objetivo mínimo ao longo das gerações para um caso representativo da mistura benzeno–tolueno



Fonte: Autoria própria (2026)

Figura 13 – Evolução do valor da função objetivo médio dos indivíduos viáveis ao longo das gerações para um caso representativo da mistura benzeno–tolueno

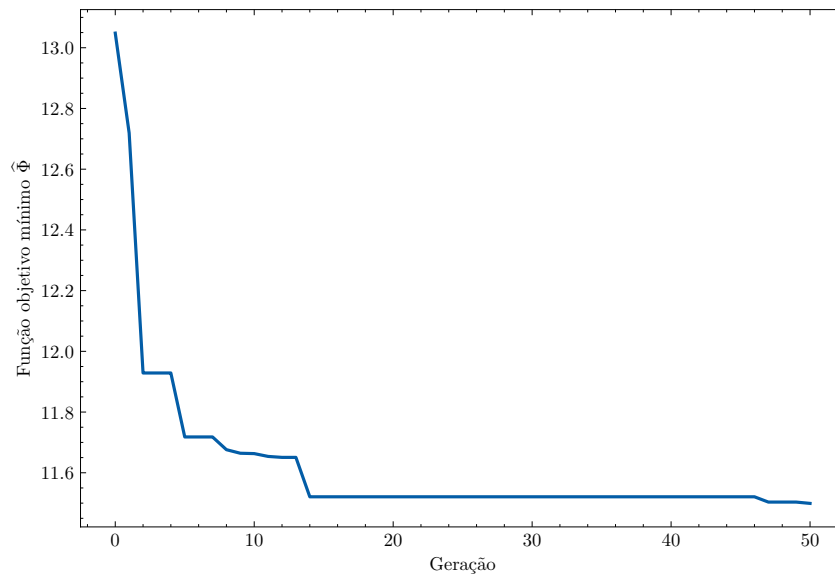


Fonte: Autoria própria (2026)

Comportamento semelhante foi observado para a mistura etanol–água, conforme apresentado nas [Figura 14](#) e [15](#). Entretanto, em razão da maior não idealidade

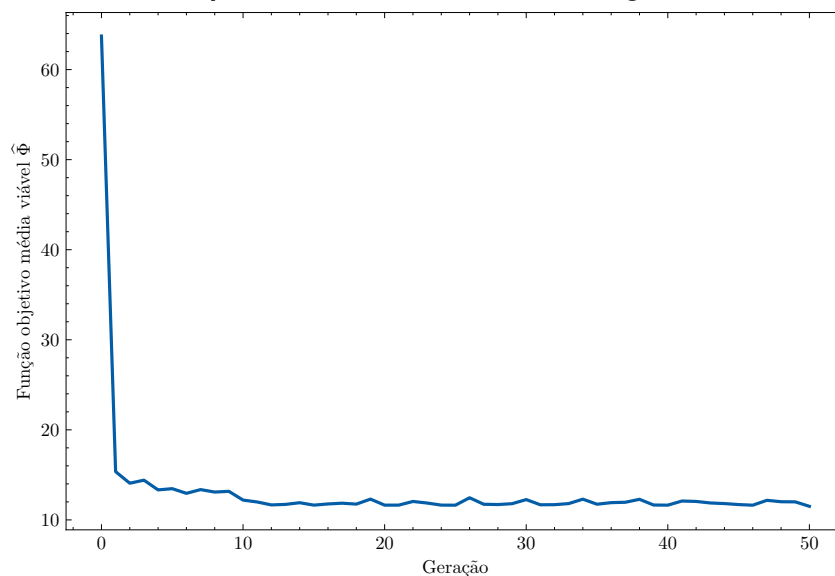
desse sistema e da aproximação da região azeotrópica em maiores concentrações de etanol, a otimização apresentou maior sensibilidade às variáveis de decisão, principalmente à razão de refluxo r_D . Ainda assim, a estabilização das curvas ao longo das gerações indica que o número de gerações adotado foi suficiente para a obtenção de soluções consistentes dentro das condições avaliadas.

Figura 14 – Evolução do valor da função objetivo mínimo ao longo das gerações para um caso representativo da mistura etanol-água



Fonte: Autoria própria (2026)

Figura 15 – Evolução do valor da função objetivo médio dos indivíduos viáveis ao longo das gerações para um caso representativo da mistura etanol-água



Fonte: Autoria própria (2026)

Uma característica observada em grande parte dos casos foi a pequena va-

riação do valor da função objetivo mínimo após as primeiras gerações. Em algumas condições, a redução em relação ao valor inicial foi discreta, indicando que indivíduos com bom desempenho já estavam presentes na população inicial. Isso pode ocorrer porque a função objetivo penalizada Φ assume valores relativamente baixos após a normalização das parcelas energética e estrutural, de modo que pequenas variações numéricas podem representar diferenças operacionais relevantes, principalmente quando se considera o tempo da operação. Além disso, algumas combinações de composição apresentam regiões de mínimo mais facilmente identificáveis, enquanto outras exigem maior busca pelo algoritmo genético.

Para o valor da função objetivo médio viável, observou-se uma tendência mais clara de redução nas primeiras gerações, seguida de estabilização. Esse comportamento indica que, inicialmente, a população contém indivíduos com combinações de q e r_D menos favoráveis, frequentemente associadas a maior carga térmica, maior número de pratos ou menor aderência às restrições impostas. Com o avanço das gerações, os operadores de seleção, cruzamento e mutação favorecem a permanência de indivíduos mais aptos, reduzindo o valor médio da função objetivo entre as soluções viáveis.

As oscilações observadas ao longo das gerações são compatíveis com a atuação dos operadores genéticos, especialmente da mutação, que introduz novas combinações de variáveis de decisão e evita a estagnação prematura da população. Dessa forma, mesmo após a estabilização do valor da função objetivo mínimo, a população continua sendo submetida a pequenas perturbações, o que contribui para a exploração de novas regiões do espaço de busca sem comprometer a tendência geral de convergência.

4.2.2 Condições operacionais otimizadas

Após a análise da convergência do algoritmo genético, foram avaliadas as condições operacionais otimizadas para as misturas benzeno–tolueno e etanol–água. Os resultados obtidos para as combinações de composição da alimentação x_F e composição do destilado x_D , são apresentados na [Tabela 5](#). Para cada variação da concentração das misturas, são indicados os valores otimizados do fator de alimentação q , da razão de refluxo r_D , do número de pratos teóricos N , da composição de fundo obtida x_{Breal} , da carga térmica total e da função objetivo penalizada $\hat{\Phi}$.

A análise desses resultados permite avaliar de que forma as características termodinâmicas de cada mistura influenciam as condições operacionais selecionadas pelo algoritmo. Além disso, possibilita observar padrões e verificar resultados que se aproximam da realidade ou se distanciam da mesma.

Tabela 5 – Resultados otimização para $\phi = 0,02$

Mistura	Dados de entrada				Resultados					
	x_F	x_D	x_{Bref}	P_{xb}	q	r_D	N	x_{Breal}	$\frac{q_{total}}{3600} kW$	$\widehat{\Phi}$
Benzeno–tolueno	0,3	0,75	0,05	10	0,89	4,1	5	0,05	31,96	5,54
Benzeno–tolueno	0,3	0,8	0,05	10	0,94	5,95	5	0,05	40,85	5,72
Benzeno–tolueno	0,3	0,85	0,05	10	0,14	11,25	5	0,05	59,81	6,1
Benzeno–tolueno	0,45	0,75	0,05	10	1,04	5,69	4	0,05	69,27	5,34
Benzeno–tolueno	0,45	0,8	0,05	10	0,2	4,16	5	0,05	41,99	5,74
Benzeno–tolueno	0,45	0,85	0,05	10	1,08	5,81	5	0,05	60,95	6,12
Benzeno–tolueno	0,6	0,75	0,05	10	1,33	1,65	4	0,05	40,55	4,76
Benzeno–tolueno	0,6	0,8	0,05	10	0,49	1,77	5	0,05	31,8	5,54
Benzeno–tolueno	0,6	0,85	0,05	10	0,99	3,11	5	0,05	49,8	5,9
Etanol–água	0,3	0,75	0,05	10	-0,14	3,11	4	0,05	20,96	4,34
Etanol–água	0,3	0,8	0,05	10	-0,14	8,76	5	0,05	59,86	6,1
Etanol–água	0,3	0,85	0,05	10	-0,36	9,27	9	0,05	58,64	9,99
Etanol–água	0,45	0,75	0,05	10	0,0	2,49	4	0,05	32,67	4,57
Etanol–água	0,45	0,8	0,05	10	-0,35	7,91	5	0,05	92,68	6,75
Etanol–água	0,45	0,85	0,05	10	-0,04	8,89	9	0,05	96,45	10,75
Etanol–água	0,6	0,75	0,05	10	-0,95	2,36	4	0,05	46,8	4,86
Etanol–água	0,6	0,8	0,05	10	-0,0	3,23	6	0,05	56,71	7,01
Etanol–água	0,6	0,85	0,05	10	0,15	8,55	9	0,05	133,51	11,5

Fonte: Autoria própria (2026)

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5, uma primeira análise pode ser realizada em relação aos valores otimizados do fator de alimentação q . Para a mistura benzeno–tolueno, considerando $\phi = 0,02$, os valores de q permaneceram no intervalo de 0,2 a 1,33. Esses valores são fisicamente coerentes com as condições avaliadas por S. V. Manyele (2021), que analisou essa mesma mistura considerando alimentação vaporizada, no ponto de bolha e sub-resfriada. Dessa forma, a variação obtida para o sistema benzeno–tolueno indica que, para os parâmetros adotados neste trabalho, as condições de menor valor da função objetivo estiveram associadas principalmente a alimentações próximas de líquido saturado, levemente sub-resfriadas ou em condição de mistura líquido–vapor.

Para a mistura etanol–água, por outro lado, os valores de q variaram entre

-0,95 e 0,15. Esses resultados indicam uma tendência diferente daquela observada para benzeno-tolueno, com maior presença de condições próximas de vapor saturado, mistura líquido-vapor e, em alguns casos, vapor levemente superaquecido. Esse comportamento é compatível com a análise de [Samwel Victor Manyele \(2024\)](#), que considerou diferentes estados térmicos da alimentação para a mistura etanol-água, incluindo condições associadas à presença de vapor na corrente de entrada. Assim, a diferença observada entre as misturas evidencia que o estado térmico da alimentação selecionado pelo algoritmo depende das características termodinâmicas do sistema e da forma como a função objetivo pondera o consumo energético e o número de pratos teóricos.

A influência do parâmetro econômico ϕ também pode ser observada a partir dos resultados complementares apresentados nas [Tabela 6](#) e [7](#), disponíveis no [Seção A](#). Conforme discutido por [Abolpour et al. \(2013\)](#), o valor de ϕ altera a ponderação relativa entre a carga térmica total e o custo associado aos pratos. Dessa forma, quando ϕ assume valores menores, a função objetivo tende a atribuir menor peso relativo à parcela energética, enquanto valores maiores de ϕ tornam o consumo energético mais relevante no processo de otimização.

Essa mudança de ponderação influencia diretamente as condições operacionais selecionadas pelo algoritmo. Para $\phi = 0,008$, observou-se maior variação nos valores de q , indicando que o algoritmo explorou uma faixa mais ampla de condições térmicas da alimentação. Já para $\phi = 0,06$, os valores de q tenderam a se concentrar em regiões mais restritas, especialmente para a mistura etanol-água. Esse comportamento sugere que o aumento da importância relativa da parcela energética conduz o algoritmo a soluções mais conservadoras quanto ao estado térmico da alimentação e à carga térmica total da coluna.

Outro ponto relevante observado na [Tabela 5](#) está relacionado ao número de pratos teóricos. Para a mistura benzeno-tolueno, os valores variaram apenas entre 4 e 5 pratos, indicando baixa sensibilidade desse parâmetro às combinações de composição avaliadas. No entanto, a razão de refluxo r_D apresentou variação mais expressiva entre os casos, sugerindo que, para essa mistura, o ajuste da razão de refluxo foi o principal mecanismo utilizado pelo algoritmo para atender às especificações de separação.

Esse comportamento está relacionado ao formato mais regular da curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema benzeno-tolueno, que apresenta comportamento

próximo da idealidade e não possui formação de azeótropo nas condições analisadas. Dessa forma, pequenas alterações na razão de refluxo são suficientes para modificar as linhas de operação e ajustar a separação, sem exigir grandes variações no número de estágios teóricos. Esse tipo de relação entre razão de refluxo, número de pratos e carga térmica também é discutido em trabalhos de otimização e simulação envolvendo a mistura benzeno–tolueno (Abolpour; Mohebbi, 2014; Manyele, S. V., 2021).

Para a mistura etanol–água, observou-se comportamento distinto. Nesse caso, tanto o número de pratos teóricos quanto a razão de refluxo apresentaram variações mais significativas entre as combinações de composição. Essa maior sensibilidade está associada ao caráter não ideal do sistema e à presença de azeótropo, que dificultam a separação em regiões de maior concentração de etanol. Assim, para valores mais elevados de x_D , o algoritmo tende a selecionar condições com maior demanda operacional, refletida no aumento de r_D , de N ou da carga térmica total. Essa dificuldade de separação da mistura etanol–água também é apontada por Gil et al. (2008) e Samwel Victor Manyele (2024), principalmente em condições em que se busca maior enriquecimento de etanol no destilado.

A diferença entre as misturas também pode ser observada a partir da carga térmica total, representada por q_{total} . Para a mistura benzeno–tolueno, os valores de $(q_{\text{total}}/3600)$ variaram de 31,8 a 69,27 kW. Para a mistura etanol–água, essa faixa foi de 20,96 a 133,51 kW. Embora os menores valores de carga térmica sejam próximos entre as duas misturas, o maior valor obtido para etanol–água é pouco menos que o dobro do máximo observado para benzeno–tolueno. Esse resultado reforça a maior dificuldade de separação da mistura etanol–água, especialmente nas condições em que se exige maior pureza no destilado. Além disso, a análise da carga térmica é relevante porque a destilação está entre as operações de separação de maior demanda energética, o que torna esse parâmetro importante na avaliação operacional e econômica da coluna (Kiss; Smith, 2020; Gil et al., 2008).

A função objetivo penalizada $\hat{\Phi}$ apresentou comportamento coerente com essas tendências. Para a mistura benzeno–tolueno, os valores foram mais próximos entre si, refletindo a menor variação no número de pratos e a maior regularidade do sistema. Para etanol–água, os valores apresentaram maior dispersão, principalmente nos casos com maiores valores de x_D . Além disso, em ambas as misturas, observou-se aumento de $\hat{\Phi}$ com o aumento da composição de destilado, independentemente da composição

da alimentação. Esse comportamento era esperado, pois maiores valores de x_D tornam a separação mais exigente, aumentando a demanda por refluxo, estágios teóricos ou carga térmica.

De modo geral, os resultados indicam que o algoritmo genético foi capaz de identificar condições operacionais compatíveis com as características de cada mistura. Para o sistema benzeno–tolueno, a otimização resultou em soluções mais regulares e com menor variação no número de pratos. Para o sistema etanol–água, a maior complexidade termodinâmica levou a soluções mais sensíveis às especificações de separação, evidenciando a importância de considerar simultaneamente o estado térmico da alimentação, a razão de refluxo, o número de pratos e a carga térmica total na avaliação da coluna.

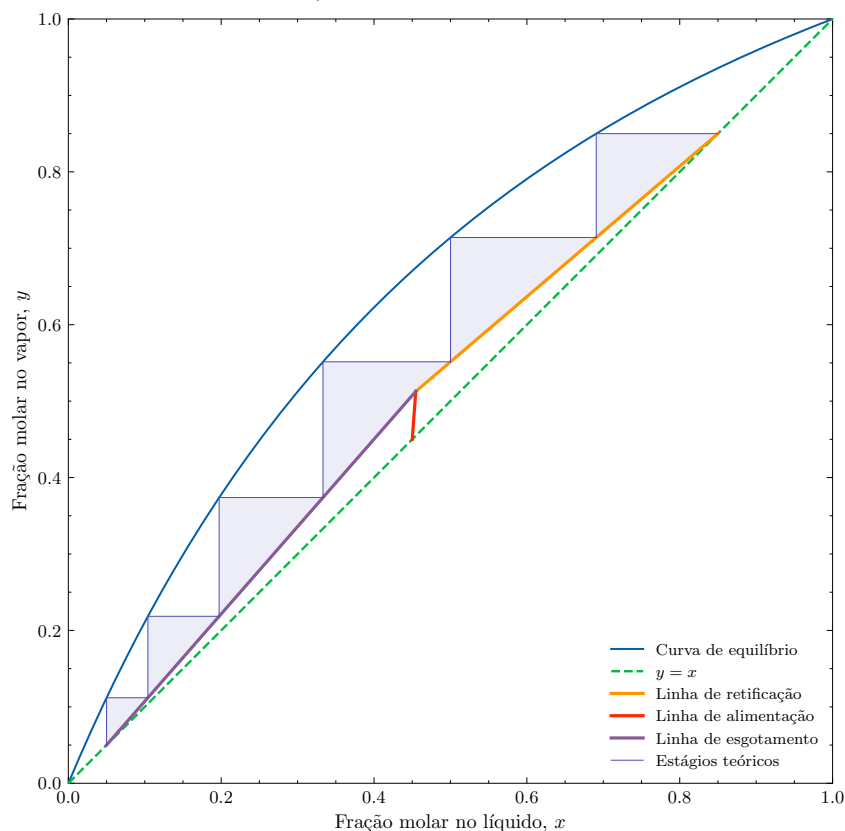
4.2.3 Diagramas de McCabe–Thiele para casos representativos

Os resultados finais da simulação e da otimização são representados visualmente por meio dos diagramas de McCabe–Thiele. Esses diagramas permitem observar, de forma direta, a relação entre a curva de equilíbrio líquido–vapor, a linha de alimentação, as linhas de operação e o número de estágios teóricos obtidos para cada condição simulada. Dessa forma, além dos valores numéricos apresentados na [Tabela 5](#), os diagramas auxiliam na interpretação gráfica da separação e na análise da coerência das soluções encontradas pelo algoritmo genético.

Como foram gerados diferentes casos para cada mistura, optou-se por apresentar nesta seção apenas diagramas representativos, selecionados por apresentarem comportamento gráfico mais adequado para a discussão. Essa escolha evita excesso de figuras no corpo do texto e permite concentrar a análise nos casos que melhor ilustram o comportamento das misturas avaliadas.

Para a mistura benzeno–tolueno, foi selecionado o caso com $x_F = 0,45$ e $x_D = 0,85$, o mesmo utilizado na análise de convergência apresentada na [Seção 4.2.1](#). Essa condição representa uma separação com composição de destilado mais elevada, mas ainda sem impor grande dificuldade ao sistema benzeno–tolueno, em razão do comportamento mais regular de sua curva de equilíbrio líquido–vapor. O diagrama correspondente é apresentado na [Figura 16](#).

Figura 16 – Diagrama de McCabe–Thiele para a mistura benzeno–tolueno, considerando $x_F = 0,45$ e $x_D = 0,85$



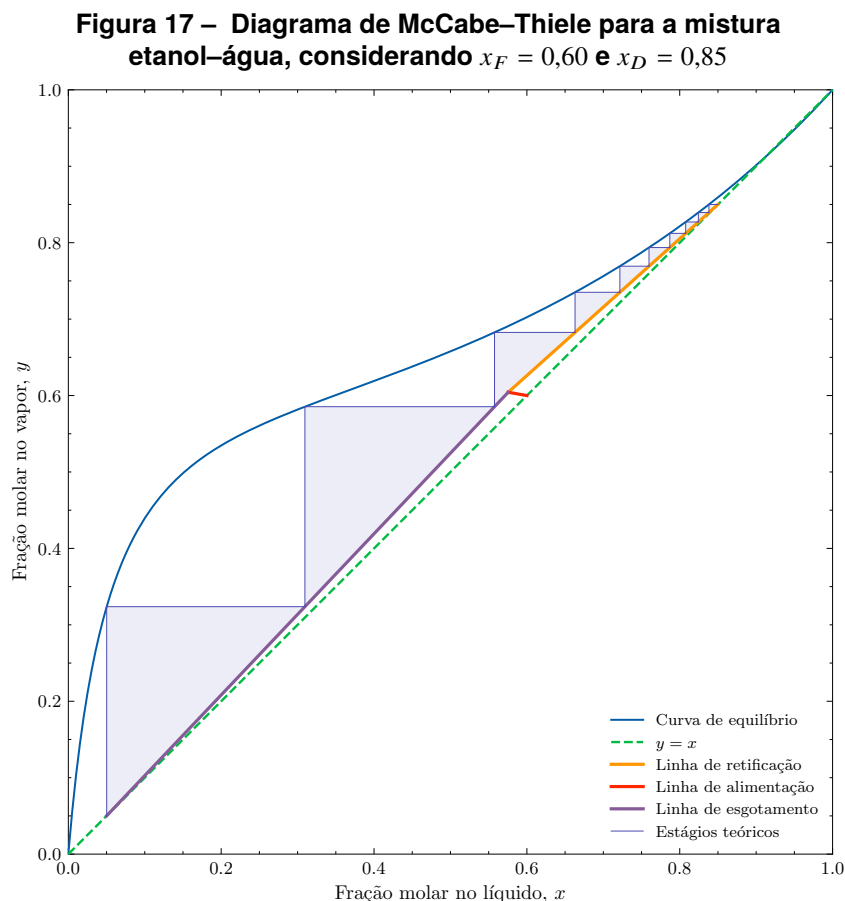
Fonte: Autoria própria (2026)

Como pode ser observado na [Figura 16](#), o caso selecionado apresenta uma distribuição adequada dos estágios entre as regiões de retificação e esgotamento. As linhas de operação permanecem entre a curva de equilíbrio e a diagonal $y = x$, indicando coerência geométrica com a construção do método de McCabe–Thiele. Além disso, a linha de alimentação apresenta comportamento compatível com um valor de q próximo à condição de líquido saturado, sendo levemente subresfriado.

De modo geral, o diagrama da mistura benzeno–tolueno apresenta um comportamento gráfico esperado, com etapas bem definidas e sem cruzamentos inadequados entre as linhas de operação e a curva de equilíbrio. Esse resultado reforça a maior regularidade observada para essa mistura nas análises anteriores, em que o número de estágios apresentou pequena variação entre os casos avaliados, enquanto a razão de refluxo atuou como principal variável de ajuste da separação ([Manyele, S. V., 2021](#)).

Para a mistura etanol–água, assim como realizado para o sistema benzeno–tolueno, foram utilizadas as mesmas composições adotadas na análise de convergência apresentada na [Seção 4.2.1](#). Dessa forma, selecionou-se o caso com $x_F = 0,60$ e $x_D =$

0,85, por representar uma condição mais desafiadora para essa mistura, especialmente devido ao maior enriquecimento de etanol no destilado. O diagrama correspondente é apresentado na Figura 17.



Fonte: Autoria própria (2026)

Na Figura 17, observa-se um comportamento distinto daquele apresentado para a mistura benzeno–tolueno. O valor otimizado de q indica uma alimentação com maior parcela vaporizada, aproximando-se de uma condição de vapor saturado. Além disso, verifica-se maior concentração de estágios na região de retificação, enquanto a seção de esgotamento apresenta menor quantidade de etapas.

Esse comportamento é esperado para a mistura etanol–água, principalmente devido à aproximação da região azeotrópica. A partir de frações molares líquidas mais elevadas, em torno de 0,75, a curva de equilíbrio líquido–vapor se aproxima da diagonal $y = x$, reduzindo a força motriz da separação. Consequentemente, o enriquecimento do etanol no destilado passa a exigir maior número de estágios na região de retificação ou, em determinadas condições, o emprego de métodos adicionais de separação, conforme discutido por Gil et al. (2008).

Também é possível observar que a linha de retificação se encontra próxima da diagonal $y = x$, o que está associado a valores mais elevados de r_D . Essa condição evidencia a maior dificuldade da separação e mostra que o aumento da razão de refluxo atua como uma forma de viabilizar a obtenção da composição de destilado especificada. No entanto, esse aumento também tende a elevar as cargas térmicas do condensador e do refeedor, reforçando a importância da função objetivo em equilibrar a separação desejada com o custo operacional do processo (Kiss; Smith, 2020; Manyele, Samwel Victor, 2024).

Dessa forma, o diagrama da mistura etanol-água reforça a análise numérica apresentada anteriormente, na qual esse sistema apresentou maior sensibilidade às variáveis de decisão, especialmente à razão de refluxo e à carga térmica total. Quando comparado ao benzeno-tolueno, o comportamento gráfico do etanol-água evidencia uma separação mais complexa, influenciada pela não idealidade da mistura e pela aproximação da região azeotrópica.

4.2.4 Síntese dos resultados

A análise conjunta dos resultados permitiu avaliar a coerência entre as curvas de equilíbrio líquido-vapor, a aplicação do algoritmo genético e a construção dos diagramas de McCabe-Thiele. De modo geral, os resultados apresentados nas tabelas e nas figuras indicam que o procedimento de otimização foi capaz de selecionar condições operacionais compatíveis com as restrições termodinâmicas, físicas e geométricas adotadas no modelo.

As curvas de equilíbrio líquido-vapor forneceram a base para a construção gráfica dos estágios teóricos, enquanto o algoritmo genético permitiu avaliar diferentes combinações de q e r_D em busca da minimização da função objetivo. A inclusão de restrições relacionadas ao estado térmico da alimentação, à razão de refluxo mínima, à posição das linhas de operação e à composição de fundo contribuiu para evitar soluções sem significado físico ou pouco adequadas à representação pelo método de McCabe-Thiele.

Os resultados também mostraram comportamentos distintos entre as misturas avaliadas. Para o sistema benzeno-tolueno, observou-se maior regularidade nos valores de N , r_D , q_{total} e $(\hat{\Phi})$, o que está associado ao comportamento mais próximo

da idealidade dessa mistura. Para o sistema etanol-água, a maior não idealidade e a aproximação da região azeotrópica resultaram em maior sensibilidade às variáveis de decisão, principalmente em condições com maior composição de destilado.

Essa diferença de comportamento reforça o caráter comparativo da análise realizada. Dessa forma, os resultados obtidos devem ser interpretados como uma avaliação preliminar das tendências operacionais das misturas estudadas, e não como uma representação completa de uma coluna industrial. Ainda assim, a combinação entre modelagem termodinâmica, otimização por algoritmo genético e representação gráfica pelo método de McCabe–Thiele mostrou-se adequada para comparar o comportamento dos sistemas e avaliar o efeito das variáveis de decisão sobre o desempenho da coluna.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, apresentou-se a análise de sistemas binários de destilação a partir da integração entre modelagem termodinâmica, método de McCabe–Thiele e otimização por algoritmo genético. A proposta permitiu simular o comportamento de colunas de destilação para as misturas benzeno–tolueno e etanol–água, avaliando diferentes condições de composição da alimentação e do destilado, além da influência do fator de alimentação e da razão de refluxo sobre o desempenho do processo.

A implementação do método de McCabe–Thiele permitiu estimar o número de estágios teóricos N e representar graficamente a separação por meio das curvas de equilíbrio líquido–vapor, da linha de alimentação e das linhas de operação. Essa etapa apresentou importância própria no trabalho, pois possibilitou avaliar visualmente a coerência das condições simuladas, independentemente da etapa de otimização. Dessa forma, o modelo desenvolvido possuiu uma dupla aplicação: a simulação gráfica da separação e a integração dessa simulação com o algoritmo genético.

A aplicação do algoritmo genético permitiu buscar combinações otimizadas para as variáveis q e r_D , considerando a minimização de uma função objetivo associada à carga térmica total e ao custo relacionado aos estágios teóricos. Os resultados indicaram que o algoritmo foi capaz de encontrar soluções coerentes com as características de cada mistura, respeitando as restrições físicas, termodinâmicas e geométricas impostas ao problema. Para o sistema benzeno–tolueno, observou-se comportamento mais regular, com menor variação no número de estágios teóricos e maior influência da razão de refluxo. Para o sistema etanol–água, a maior não idealidade e a aproximação da região azeotrópica tornaram a separação mais sensível às variáveis de decisão.

Os resultados também mostraram que o parâmetro econômico ϕ influencia diretamente as condições operacionais selecionadas pelo algoritmo. A variação desse parâmetro alterou a ponderação entre a carga energética e o custo associado aos estágios, modificando principalmente os valores otimizados de q . Dessa forma, verificou-se que a formulação adotada permite avaliar diferentes cenários econômicos e operacionais, possibilitando comparar soluções mais ou menos conservadoras em relação ao consumo energético da coluna.

Apesar dos resultados obtidos, algumas limitações devem ser consideradas. O trabalho foi desenvolvido para misturas binárias e utilizou o método de McCabe–Thiele,

que não considera balanços de energia individuais em cada estágio. Por esse motivo, os resultados podem apresentar limitações quando comparados ao comportamento de uma coluna real. Além disso, o modelo termodinâmico empregado apresenta menor complexidade quando comparado a abordagens utilizadas em simuladores industriais e em projetos mais detalhados. Dessa forma, efeitos como eficiência real dos pratos, perdas de calor, queda de pressão, hidráulica da coluna, comportamento multicomponente e restrições construtivas não foram incorporados diretamente ao modelo.

Também é importante destacar que o desempenho do algoritmo genético está relacionado aos parâmetros adotados, como tamanho da população, número de gerações, taxas de cruzamento e mutação, além dos critérios de penalização. Neste trabalho, esses parâmetros foram definidos previamente, sem a realização de uma etapa específica voltada à sua otimização. Assim, as soluções encontradas devem ser interpretadas dentro das condições metodológicas estabelecidas, ainda que tenham se mostrado coerentes com as restrições impostas ao modelo.

Para trabalhos futuros, sugere-se a ampliação do modelo para sistemas multicomponentes, a utilização de modelos termodinâmicos mais robustos e a inclusão de restrições operacionais adicionais, como eficiência dos pratos, queda de pressão e aspectos hidráulicos da coluna. Também seria interessante comparar os resultados obtidos com simuladores de processos, avaliar outras técnicas de otimização e investigar a influência dos próprios parâmetros do algoritmo genético. Dessa forma, seria possível manter versões simplificadas do modelo como ferramenta didática e exploratória, ao mesmo tempo em que se permitiria maior detalhamento em aplicações futuras.

REFERÊNCIAS

ABOLPOUR, Bahador; MOHEBBI, Ali. Optimization of the reflux ratio of benzene-toluene stage distillation columns by the Cuckoo algorithm. **Petroleum Science**, Springer, v. 11, n. 3, p. 446–453, 2014.

ABOLPOUR, Bahador et al. Optimization of the reflux ratio for methanol–water stage distillation column. **Research on Chemical Intermediates**, Springer, v. 39, n. 2, p. 681–692, 2013.

BANDYOPADHYAY, Santanu. Thermal Integration of a Distillation Column Through Side-Exchangers. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 85, n. 1, p. 155–166, 2007.

BELTRAN, Maria Helena Roxo. Destilação: a arte de “extrair virtudes”. **Química Nova na escola**, v. 4, p. 24–27, 1996.

FOUST, Alan S. et al. **Principles of Unit Operations**. New York: John Wiley & Sons, 1962.

GEANKOPLIS, Christie J. **Transport Processes and Separation Process Principles: Includes Unit Operations**. 4. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall Professional Technical Reference, 2003. p. 1026.

GEN, Mitsuo; CHENG, Runwei. **Genetic Algorithms and Engineering Optimization**. New York: John Wiley & Sons, 2000. v. 7.

GIL, I. D. et al. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 1, p. 207–215, 2008.

KING, C. Judson. **Separation Processes**. 2. ed. Mineola: Dover Publications, 2013. p. 880.

KISS, Anton A.; SMITH, Robin. Rethinking energy use in distillation processes for a more sustainable chemical industry. **Energy**, v. 203, p. 117788, 2020.

KISTER, Henry Z. What caused tower malfunctions in the last 50 years? **Chemical Engineering Research and Design**, Elsevier, v. 81, n. 1, p. 5–26, 2003.

KISTER, Henry Z. **Distillation Design**. New York: McGraw-Hill, 1992.

KORETSKY, Milo D. **Termodinâmica para Engenharia Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2007. ISBN 978-85-216-1530-9.

KUHN, Max; JOHNSON, Kjell. **Applied Predictive Modeling**. New York: Springer, 2013.

LINDEN, Ricardo. **Algoritmos Genéticos: uma importante ferramenta da inteligência computacional**. 2. ed. Rio de Janeiro: Brasport, 2008. ISBN 9788574523736.

LUCAS, Diogo C. Algoritmos genéticos: uma introdução. **Apostila referente a disciplina de Inteligência Computacional, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil**, 2002.

MANYELE, S. V. Analysis of the effect of feed composition and thermal conditions on distillation plant performance using a computer model. **Journal of Chemical Engineering and Materials Science**, v. 12, n. 2, p. 40–63, 2021.

MANYELE, Samwel Victor. Distillation plant performance implications of high distillate-purity during ethanol-water pre-concentration. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 16, n. 4, p. 45–65, 2024.

MCCABE, Warren L; THIELE, EW. Graphical design of fractionating columns. **Industrial & Engineering Chemistry**, ACS Publications, v. 17, n. 6, p. 605–611, 1925.

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 2005.

MIZOGUCHI, Atsushi; MARLIN, Thomas E; HRYMAK, Andrew N. Operations optimization and control design for a petroleum distillation process. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Wiley Online Library, v. 73, n. 6, p. 896–907, 1995.

AL-MUSLIM, Husain; DINCER, Ibrahim. Thermodynamic analysis of crude oil distillation systems. **International Journal of Energy Research**, Wiley Online Library, v. 29, n. 7, p. 637–655, 2005.

NARAYANAN, K. V. **A Textbook of Chemical Engineering Thermodynamics**. 2. ed. Delhi: PHI Learning Private Limited, 2013.

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W.; MALONEY, James O. (ed.). **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. **Separações e Operações Unitárias**. Coimbra: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2007. Disponível em:
<http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=143#4>.

SHAHANDEH, H; IVAKPOUR, J; KASIRI, N. Internal and external HIDIcs (heat-integrated distillation columns) optimization by genetic algorithm. **Energy**, Elsevier, v. 64, p. 875–886, 2014.

SMITH, J. M. et al. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 9. ed. New York: McGraw Hill, 2022.

SMITH, JM; VAN NESS, HC; ABBOTT, MM. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOAVE, Giorgio; FELIU, Josep A. Saving Energy in Distillation Towers by Feed Splitting. **Applied Thermal Engineering**, v. 22, n. 8, p. 889–896, 2002.

TADINI, Carmen Cecilia et al. (ed.). **Operações Unitárias na Indústria de Alimentos**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. v. 1.

VAZQUEZ–CASTILLO, José Antonio et al. Design and optimization, using genetic algorithms, of intensified distillation systems for a class of quaternary mixtures. **Computers & Chemical Engineering**, Elsevier, v. 33, n. 11, p. 1841–1850, 2009.

WANKAT, Phillip C. **Separation Process Engineering**. 2. ed. Upper Saddle River: Pearson Education, 2007.

WIRSANSKY, Eyal. **Hands-On Genetic Algorithms with Python: Applying Genetic Algorithms to Solve Real-World Deep Learning and Artificial Intelligence Problems**. Birmingham, UK: Packt Publishing Ltd., jan. 2020.

APÊNDICE A — RESULTADOS PARA DIFERENTES PARÂMETROS ECONÔMICOS

Neste apêndice são apresentadas as tabelas complementares de resultados para diferentes valores de ϕ

Tabela 6 – Resultados otimização para $\phi = 0,008$

Mistura	Dados de entrada				Resultados					
	x_F	x_D	x_{Bref}	P_{xb}	q	r_D	N	x_{Breal}	$\frac{q_{total}}{3600} kW$	$\widehat{\Phi}$
Benzeno–tolueno	0,3	0,75	0,05	10	0,04	12,82	4	0,05	80,25	4,62
Benzeno–tolueno	0,3	0,8	0,05	10	0,85	6,13	5	0,05	41,08	5,29
Benzeno–tolueno	0,3	0,85	0,05	10	0,16	11,22	5	0,05	59,82	5,44
Benzeno–tolueno	0,45	0,75	0,05	10	1,11	5,91	4	0,05	72,17	4,55
Benzeno–tolueno	0,45	0,8	0,05	10	-0,39	4,9	5	0,05	47,21	5,34
Benzeno–tolueno	0,45	0,85	0,05	10	0,97	5,93	5	0,05	60,99	5,45
Benzeno–tolueno	0,6	0,75	0,05	10	0,67	2,62	4	0,05	48,29	4,36
Benzeno–tolueno	0,6	0,8	0,05	10	0,11	2,16	5	0,05	33,49	5,23
Benzeno–tolueno	0,6	0,85	0,05	10	0,81	3,29	5	0,05	50,45	5,36
Etanol–água	0,3	0,75	0,05	10	-0,12	3,11	4	0,05	20,96	4,14
Etanol–água	0,3	0,8	0,05	10	-0,21	8,76	5	0,05	59,86	5,44
Etanol–água	0,3	0,85	0,05	10	-0,32	9,27	9	0,05	58,64	9,4
Etanol–água	0,45	0,75	0,05	10	-0,14	2,55	4	0,05	33,41	4,24
Etanol–água	0,45	0,8	0,05	10	-0,02	7,84	5	0,05	91,76	5,69
Etanol–água	0,45	0,85	0,05	10	-0,0	8,89	9	0,05	96,41	9,7
Etanol–água	0,6	0,75	0,05	10	-0,78	2,3	4	0,05	45,81	4,33
Etanol–água	0,6	0,8	0,05	10	-0,28	7,21	5	0,05	120,48	5,92
Etanol–água	0,6	0,85	0,05	10	-0,12	8,6	9	0,05	132,59	9,99

Fonte: Autoria própria (2026)

Tabela 7 – Resultados otimização para $\phi = 0,06$

Mistura	Dados de entrada				Resultados					
	x_F	x_D	x_{Bref}	P_{xb}	q	r_D	N	x_{Breal}	$\frac{q_{total}}{3600} kW$	$\widehat{\Phi}$
Benzeno–tolueno	0,3	0,75	0,05	10	0,88	4,12	5	0,05	31,98	6,62
Benzeno–tolueno	0,3	0,8	0,05	10	0,93	5,96	5	0,05	40,87	7,15
Benzeno–tolueno	0,3	0,85	0,05	10	0,68	5,22	6	0,05	31,48	7,54
Benzeno–tolueno	0,45	0,75	0,05	10	1,03	1,78	5	0,05	29,02	6,44
Benzeno–tolueno	0,45	0,8	0,05	10	0,4	3,93	5	0,05	41,65	7,2
Benzeno–tolueno	0,45	0,85	0,05	10	0,88	2,81	6	0,05	32,68	7,6
Benzeno–tolueno	0,6	0,75	0,05	10	1,15	0,07	5	0,05	16,58	5,69
Benzeno–tolueno	0,6	0,8	0,05	10	0,53	1,73	5	0,05	31,6	6,6
Benzeno–tolueno	0,6	0,85	0,05	10	0,9	1,36	6	0,05	27,88	7,31
Etanol–água	0,3	0,75	0,05	10	-0,14	3,11	4	0,05	20,96	5,02
Etanol–água	0,3	0,8	0,05	10	-0,18	3,95	6	0,05	24,86	7,13
Etanol–água	0,3	0,85	0,05	10	-0,38	6,2	10	0,05	37,8	11,68
Etanol–água	0,45	0,75	0,05	10	-0,21	2,59	4	0,05	33,82	5,79
Etanol–água	0,45	0,8	0,05	10	-0,02	3,55	6	0,05	41,91	8,15
Etanol–água	0,45	0,85	0,05	10	-0,12	5,98	10	0,05	64,76	13,29
Etanol–água	0,6	0,75	0,05	10	-0,01	2,01	4	0,05	40,76	6,21
Etanol–água	0,6	0,8	0,05	10	-0,01	3,23	6	0,05	56,77	9,05
Etanol–água	0,6	0,85	0,05	10	-0,36	4,6	11	0,05	72,73	14,7

Fonte: Autoria própria (2026)