

URI - CAMPUS ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**EQUILÍBRIO DE FASES LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA
REACIONAL DO BIODIESEL METÁLICO DE SOJA: DADOS
EXPERIMENTAIS E MODELAGEM**

JARBAS CLEBER FERRARI

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos da URI-Campus de Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

ERECHIM, RS - BRASIL

FEVEREIRO DE 2008

EQUILÍBRIO DE FASES LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA REACIONAL DO BIODIESEL METÍLICO DE SOJA: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM

Jarbas Cleber Ferrari

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

Prof. Marcos Lucio Corazza, D. Sc
Orientador

Prof. Fernanda de Castilhos Corazza, D. Sc
Orientador

Prof. Eduardo Augusto Caldas Batista, D. Sc.

Prof. Jose Vladimir de Oliveira, D. Sc

Erechim, 26 de Fevereiro de 2008

NESTA PÁGINA DEVERÁ SER INCLUÍDA A FICHA CATALOGRÁFICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. ESTA FICHA SERÁ ELABORADA DE ACORDO COM OS PADRÕES DEFINIDOS PELO SETOR DE PROCESSOS TÉCNICOS DA BIBLIOTECA DA URI – CAMPUS DE ERECHIM.

Este trabalho é dedicado a minha mãe Martina (in memória) que foi exemplo de dedicação à família e luta pela vida. Dedico também a meu pai Nolberto que entre muitas coisas me ensinou o valor da integridade e que o verdadeiro amor é feito de doação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que conduz meu espírito e me dá força e proteção para caminhar em busca de meus objetivos.

A minha família, de modo especial a minha tia Frida e aos meus irmãos Jane e Joel que sempre acreditaram na minha capacidade e me apoiaram no que lhes era possível.

Aos meus orientadores, Marcos e Fernanda, por sua paciência, dedicação e generosidade em compartilhar parte do seu conhecimento.

Ao professor José Vladimir de Oliveira, pelas observações e sugestões que foram fundamentais para minha formação e execução deste trabalho.

Aos dedicados e competentes companheiros de laboratório Elton Franceschi, Clarissa Dalla Rosa e Elisandra Rigo, que são exemplo de amizade e capacidade de trabalho.

Aos colegas de mestrado, em especial João Paulo, Karina e Alessandra com quem partilhei discussões e experiências e compartilho minha amizade.

Aos bolsistas de iniciação científica Alencar, Maria Rita e Tássio pelo empenho na realização dos experimentos.

Aos demais colegas de Laboratório de Termodinâmica, que de formas distintas contribuíram para minha formação.

Ao parceiro de tênis Iloir Gaio, amigo forjado nos momentos mais difíceis da minha vida. Sua experiência de vida, sua amizade generosa e seus conselhos foram decisivos para que eu concluísse esta etapa da vida.

Aos distantes, mas não esquecidos amigos Edson e Aguinaldo. Matemáticos, professores e essencialmente homens de coração bom.

Ao programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos.

A URI – Campus Erechim e ao CENPES – Petrobrás, pelo suporte técnico e financeiro.

“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram,

mas na intensidade com que acontecem.

Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis

e pessoas incomparáveis”.

(Fernando Pessoa)

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

EQUILÍBRIO DE FASES LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA REACIONAL DO BIODIESEL METÍLICO DE SOJA: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM

Jarbas Cleber Ferrari

02/08

Orientadores: Marcos Lucio Corazza

Fernanda de Castilhos Corazza

O presente trabalho tem como objetivo a determinação de dados experimentais de equilíbrio de fases líquido-líquido (ELL) para o sistema reacional de biodiesel metílico de soja e a modelagem termodinâmica deste sistema. Para a determinação dos dados de equilíbrio de fases utilizaram-se células de equilíbrio devidamente projetadas, com temperatura controlada e pressão ambiente. Na análise química das amostras foram utilizados procedimentos como análise cromatográfica, titulação por meio de Karl Fischer, quantificação do glicerol através de metodologia específica e método gravimétrico. A modelagem termodinâmica foi iniciada com o teste de estabilidade de fases através da função distância plano tangente (DPT) sendo resolvido com o Método da Substituição Sucessiva (MSS). Além de prever o número de fases em equilíbrio, o estudo da estabilidade de fases permite a utilização dos seus pontos estacionários como estimativa inicial no cálculo de equilíbrio (*flash*) segundo os critérios de isofugacidade, sujeita as restrições do balanço de massa, o qual foi resolvido também com o Método da Substituição Sucessiva. Os coeficientes de atividade foram calculados pelo modelo preditivo UNIFAC e ou pelos modelos de correlação NRTL e

ou UNIQUAC, os quais tiveram seus parâmetros estimados através de algoritmos estocásticos. Neste trabalho foram utilizados dois algoritmos Simulated Annealing (SA) e *Particle Swarm Optimization* (PSO) para a estimativa dos parâmetros dos modelos termodinâmicos, sendo que foram investigadas diferentes configurações para ambos os algoritmos com o objetivo de encontrar a que mais se adequasse à tarefa de estimativa de parâmetros dos modelos termodinâmicos. Em síntese, os resultados experimentais de ELL obtidos se apresentaram coerentes e de boa qualidade. Da mesma forma, a estratégia de adotada para o cálculo de equilíbrio de fases, associado ao teste de estabilidade, mostrou-se eficiente e confiável. Quanto aos algoritmos utilizados para a estimativa dos parâmetros dos modelos termodinâmicos, ressalta-se que estes se mostraram robustos e eficientes.

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master in Food Engineering

LIQUID-LIQUID PHASE EQUILIBRIUM OF THE REACTIONAL SYSTEM FOR METHYLIC BIODIESEL FROM SOYBEAN: EXPERIMENTAL DATA AND MODELING

Jarbas Cleber Ferrari

02/08

Advisors: Marcos Lucio Corazza

Fernanda de Castilhos Corraza

The main objective of this work was the determination of liquid-liquid phase equilibrium (LLE) data of the constituents of the reaction system of methyl esters (biodiesel) production from soybean oil and the thermodynamic modeling of the system. The determination of phase equilibrium data was accomplished by the decantation of the mixtures in equilibrium cells, properly designed, with controlled temperature and ambient pressure. Chemical analyses of samples were carried out using gas chromatography, Karl Fischer titration, glycerol content by specific analysis and gravimetric measurements. Phase stability tests were performed as a first step of thermodynamic modeling, using the distance plane tangent function (DPT), and the Successive Substitution Method (MSS). The stability was employed as a platform to determine the number of phases in equilibrium and allowed the utilization of the stationary points as initial guess in the equilibrium calculation (flash) step according to the isofugacity criterion, subject to the mass balance restriction, also solved with the Successive Substitution Method. The activity coefficients were calculated through the predictive UNIFAC model and/or through the NRTL and/or the UNIQUAC correlative

models, which parameters were estimated by stochastic algorithms. In this work, two algorithms were adopted for the parameter estimation of the thermodynamic models: *Simulated Annealing* (SA) and *Particle Swarm Optimization* (PSO). In general, the LLE experimental results showed to be coherent and with a good reproducibility. The strategy adopted for phase equilibrium calculations, associated to the stability test, showed to be efficient and reliable. The algorithms employed for the parameter estimation of the thermodynamic models proved to be efficient and robust.