

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

"APLICAÇÃO DE *SIMULATED ANNEALING* PARA CÁLCULO DE EQUILÍBRIO DE FASES DE MISTURAS COMPLEXAS"

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Autora: Lorena Brancaglião de Jesus

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Co-Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo-Filho

Campinas – SP – Brasil Fevereiro - 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

J499a	Jesus, Lorena Brancaglião Aplicação de <i>simulated annealing</i> para o cálculo de equilíbrio de fases de misturas complexas. / Lorena Brancaglião de JesusCampinas, SP: [s.n.], 2007.
	Orientadores: Reginaldo Guirardello, Lúcio Cardozo- Filho Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Equilíbrio químico. 2. Energia livre de Gibbs. 3. Otimização. 4. Simulated annealing (Matemática). I. Guirardello, Reginaldo. II. Cardozo-Filho, Lúcio. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Simulated annealing applied to the calculation of phase equilibria for a complex misture
Palavras-chave em Inglês: Phase equilibria, Gibbs free energy, Otimization, Simulated annealing
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos
Titulação: Mestre em Engenharia Química
Banca examinadora: Vladimir Ferreira Cabra e Charlles de Almeida Abreu
Data da defesa: 27/02/2007
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por Lorena Brancaglião de Jesus e aprovada em / fevereiro 2007 pela banca constituída pelos doutores:

Rinadullo

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello (Orientador)

Vladimit Ferreira Cabral Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral

 \subset

Prof. Dr. Charlles Rubber de Almeida Abreu

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química

Dira decla

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello (Orientador)

Ninguém é tão grande que não possa aprender, nem tão pequeno que não possa ensinar.

(Píndaro, poeta romano)

Aos meus pais, Ivaneide Brancaglião de Jesus e Guaracy de Jesus, com muito amor

DEDICATÓRIA

Muitas pessoas colaboraram, de uma forma direta ou indireta, para que este trabalho fosse concluído. A vocês minha imensa gratidão:

- A Deus em primeiro lugar.

- Aos meus maravilhosos e amados pais, Ivaneide Brancaglião de Jesus e Guaracy de Jesus, pelo amor que vocês me dedicaram, por toda confiança que me deram, pelo apoio dado nas horas difíceis e por todos os sonhos que vocês me ajudaram a realizar, vocês são certamente o que tenho de mais valioso nesta vida.

- Ao Prof. Dr. Reginaldo Guirardello, pela orientação profissional e consciente, pela paciência e pelo incentivo.

- Aos meus irmãos, Fábio Brancaglião de Jesus e Giovani Brancaglião de Jesus, pelo carinho e amor.

- Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho, pela atenção e orientação concedida.

- As minhas amigas, que de uma forma ou de outra me deram apoio, também com vocês quero partilhar esta vitória Alessandra Winter, Ana Cláudia Ueda, Cristiane Melo, Consuelo Silva, Daniela Drummond, Maria Caroline Costa, Rilvia Santiago, Rodolfo Lima, Thais Gandara e principalmente Stella Alonso Rocha que contribuiu muitíssimo no desenvolvimento deste trabalho.

- E a uma pessoa em especial pela companhia, compreensão, carinho e dedicação, Luiz Guilherme de Lima Souza.

- Aos meus amigos de trabalho Cláudia Savoia, Priscila Beck e Donizetti de Souza pelo incentivo e companhia nas horas difíceis.

- A minha vovó Maria Célia Brancalhão pela imensa ternura que me dera enquanto viva.

- A FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo apoio financeiro.

RESUMO	•••••		••••••	i
ABSTRAC	Г			iii
LISTA DE]	FIGURAS			iv
LISTA DE '	TABELAS			V
NOMENCL	LATURA			vii
CAPÍTULO) 1 – INTRO	DUÇÃO	•••••	1
CAPÍTULO) 2 – REVIS	SÃO BIBLIOGRÁFICA	1	5
CAPÍTULO) 3 – MININ	MIZAÇÃO GLOBAL	da Energia	LIVRE DE GIBBS
PARA	0	CÁLCULO	DO	EQUILIBRIO
TERMODI	NÂMICO		•••••	10
3.1. E	quilíbrio —	Condições Necessár	ias e Suficien	tes10
3.2. E	nergia Livi	re de Gibbs		12
3	.2.1. Defini	ção		12
3	.2.2. Formu	lação como um Prob	lema de Minin	nização14
3	.2.3. Model	os Termodinâmicos	para Energia I	Libre de Gibbs em
E	xcesso			15
3	.2.4. Sistem	as sem Reação Quím	iica	20
CAPÍTULO) 4 – OTIM	IZAÇÃO COM BUSCA	A ESTOCÁSTI	CA23
4.1. In	ntrodução	••••••		23
4.2. M	letaheuríst	ica	••••••	25
4.3. Si	imulated A	nnealing	•••••	

SUMÁRIO

4.4. Aplicação ao Problema de Equilíbrio31
CAPÍTULO 5 – MISTURAS COMPLEXAS DE SISTEMAS DE INTERESSE
NA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA35
5.1. Óleos Vegetais e sua Importância no Mercado Nacional35
5.2. O Ácido cítrico e sua utilização nas indústrias de alimentos e
farmacêuticas41
5.3. Equilíbrio de Fases de Misturas Complexas43
CAPÍTULO 6 – RESULTADOS45
6.1. Estudo de Caso 1 – Ácidos Graxos45
6.2. Estudo de Caso 2 - Ácido Cítrico51
6.3. Estudo de Caso 3 – Plano Tangente56
6.4. Estudo de Caso 462
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS67
ANEXO A

RESUMO

O conhecimento do equilíbrio de fases é de grande importância no projeto e análise de uma grande variedade de processos químicos, incluindo reatores e unidades de separação. É o caso, por exemplo, da indústria de produção de óleos vegetais e de produção de ácido cítrico. Geralmente, sistemas de interesse da indústria alimentícia são formados por muitos componentes. A determinação e o cálculo das propriedades termodinâmicas e do equilíbrio de fases, nesses casos, são bastante complicados.

Devido à natureza não-convexa e não-linear de modelos termodinâmicos, necessários para descrever o problema do equilíbrio de fases, há um grande interesse na aplicação de técnicas de otimização para descrever o comportamento do equilíbrio. Problemas de otimização global, técnicas rápidas, seguras e robustas que têm certo grau de confiança para achar a solução global não foram ainda completamente desenvolvidos. Por isso, estudos desses métodos têm sido foco na simulação e otimização na engenharia química.

Este trabalho tem como objetivo o estudo e aplicação de um método de busca estocástica para otimização global no cálculo do equilíbrio de fases de misturas complexas de sistemas de interesse da industria alimentícia. O método de busca estocástica utilizado é o algoritmo "simulated annealing" (SA) devido à sua principal vantagem em poder evitar mínimos locais (teoricamente) e de ser de fácil aplicação. A determinação do equilíbrio de fases é feita pela minimização da energia livre de Gibbs do sistema. Para a representação termodinâmica de misturas complexas de interesse da indústria alimentícia foram empregados os modelos NRTL (Non-Random-Two-Liquid) e UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical). Os dados experimentais utilizados como estudo de caso foram obtidos na literatura e foram caracterizados por meio de pseudo-componentes, uma vez que são formados por muitas substâncias diferentes.

Os resultados obtidos para os casos estudados demonstraram que a aplicação da técnica de SA para minimização global da energia livre de Gibbs permite, juntamente com os modelos NRTL e UNIQUAC, a representação confiável dos dados experimentais em tempos muito bons de execução. Além disso, a técnica de SA mostrou-se robusta levando a

resultados de mínimo global independentemente da estimativa inicial, mesmo para casos fortemente não-lineares e não-convexos.

Palavras Chaves: Equilíbrio de Fases, Energia Livre de Gibbs, Otimização, Simulated Annealing.

ABSTRACT

In many industrial processes, during the phase of refining and separation, products form very complex mixtures. It is the case, for example, of the vegetal oil and citric acid industries. As these mixtures are formed by many components, determination and calculation of thermodynamic properties and phase equilibrium are very complicated.

In this way, the use of the most rigorous methods able to calculate the phase equilibrium and to analyse the stability of phases of these mixtures becomes necessary. In this work, the determination of phase equilibrium is done by minimization of the Gibbs free energy of the system. The NRTL (Non-Random-Two-Liquid) and UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) models were used for the thermodynamic representation of the complex mixtures, which were characterized by means of pseudo-components.

Under conditions of constant temperature and pressure, the necessary and sufficient condition for a multiphase and multicomponent system to reach the equilibrium is that the Gibbs free energy is a global minimum. Based on this principle, equilibrium problems can be formulated and solved as otimization problems. The objective function for these problems is generally highly nonlinear and usually nonconvex, and methods of global optimization are generally necessary for its minimization.

The technique of global optimization studied and applied in this work is a method of random search named Simulated Annealing (SA), whose main advantages are the ability to avoid local minimum and the ease of application.

The results obtained for the studied cases have demonstrated that the application of the technique of SA for global minimization of the Gibbs free energy, together with the models NRTL and UNIQUAC, allows a reliable representation of the experimental data in very short execution times. Moreover, the SA technique was robust, leading to the global minima independently of the initial estimate even for highly nonlinear and nonconvex cases.

Key-Words: Phase Equilibria, Gibbs Free Energy, Otimization, Simulated Annealing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.3-1 - Comportamento da função de probabilidade	.27
Figura 4.3-2 - Algoritmo Simulated Annealing	.28
Figura 6.3-1. Diagrama ternário de ELL	62
Figura 6.4-1 – Cópia de - Sánchez et al. (1996) - Energia livre de Gibbs em função	da
fração molar do Acetato do n-butila na mistura de Acetato do n-butila	+
Água	.64

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1-1 - Capacidade de Processamento de oleoginosas no Brasil
Tabela 5.1-2 - Capacidade de Refino de oleoginosas no Brasil
Tabela 5.1-3 - Capacidade de Enlatamento de oleoginosas no Brasil
Tabela 6.1-1 - Massa molar dos componentes e parâmetros estruturais do modelo
UNIQUAC47
Tabela 6.1-2 - Parâmetros binários dos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema
ternário a 293,15K47
Tabela 6.1-3 - Comparação entre os dados experimentais de ELL para o sistema (1) Óleo de
Canola Refinado, (2) Ácido Oléico, (3) Metanol obtidos por Batista et al. (1999) para as
temperaturas de 293 K e 303 K e o dados calculados usando o programa SIMAN-NRTL47
Tabela 6.1-4 - Comparação entre os dados experimentais de ELL para o sistema (1) Óleo de
Canola Refinado, (2) Ácido Oléico, (3) Metanol obtidos por Batista et al. (1999) para as
temperaturas de 298 K e 303 K e o dados calculados usando o modelo UNIQUAC49
Tabela 6.1-5 - Comparação entre os desvios médios obtidos pela metodologia proposta e os
calculados por apresentado por Batista et al. (1999) utilizando os mesmos parâmetros dos
modelos NRTL e UNIQUAC
Tabela 6.2-1 - Parâmetros binários do modelo NRTL para os componentes (1) água, (2)
ácido cítrico, (3) 2-butanol, (4) 1-butanol e (5) tricaprilina a 298K52
Tabela 6.2-2 - Comparação entre os dados experimentais de ELL para o sistema quaternário
(1) Água, (2) Ácido Cítrico, (3) 1-Butanol, (4) 5% Tricaprilina obtidos por Lintomen et al.
(2001) para a temperatura de 298 K e os resultados obtidos usando o modelo NRTL53

Tabela 6.2-3 - Comparação entre os dados experimentais de ELL para o sistema quaternário
(1) Água, (2) Ácido Cítrico, (3) 2-Butanol, (4) 10% Tricaprilina obtidos por Lintomen et al.
(2001) para a temperatura de 298 K e os resultados obtidos usando o modelo NRTL54
Tabela 6.2-4 - Comparação entre os desvios médios obtidos pela metodologia proposta e os
calculados por apresentado por Lintomen et al. (2001) utilizando os mesmos parâmetros do
modelo NRTL
Tabela 6.3-1 - Parâmetros binários do modelo NRTL para os sistemas testados em ELL57
Tabela 6.3-2 - Sistema (1) água + (2) ácido cítrico a 25°C e 1 atm
Tabela 6.3-3 - Sistema (1) ácido cítrico + (2) 1-butanol a 25°C e 1 atm
Tabela 6.3-4:- (1) ácido cítrico + (2) 2-butanol a 25°C e 1 atm
Tabela 6.3-5 - (1) água + (2) 1,4-dicianobutano a 25°C e 1 atm
Tabela 6.3-6 - (1) água + (2) butanonitrilo a 25°C e 1 atm60
Tabela 6.3-7 - (1) água + (2) benzenonitrilo a 25°C e 1 atm60
Tabela 6.3-8 - (1) água + (2) ácido cítrico + (3) 2-butanol a 25° C e 1 atm61
Tabela 6.4-1 - Parâmetros binários do modelo NRTL para o sistema binário a 363,15 K,
Sánchez et al. (1996)63
Tabela 6.4-2 - Resultados da Otimização - Saída de dados do SIMAN-NRTL63
Tabela 6.4-3 - Comparação dos resultados64

NOMENCLATURA

Letras latinas

a _{mi}	número de átomos da espécie m no componente i
\hat{f}_i^k	fugacidade do componente i na fase k
g _{ij}	parâmetro do modelo NRTL
G	energia livre de Gibbs
\underline{G}^{E}	energia livre de Gibbs em excesso por unidade molar
M	número de reações químicas
n_i^0	número total de moles do componente i no sistema
n_i^k	número de moles do componente i na fase k
n_t^k	número de total moles da fase k
NF	número de fases
NC	número de compostos
NE	número de elementos
Р	pressão
q_i	parâmetro do modelo UNIQUAC
r _i	parâmetro do modelo UNIQUAC
R	constante universal dos gases
S	entropia
Т	temperatura
u _{ij}	parâmetro do modelo UNIQUAC
V	volume
V_i^L	parâmetro do modelo de Wilson (volume molar <i>i</i> líquido)

Letras gregas

$lpha_{ij}$	parâmetro do modelo NRTL
γ_i	coeficiente de atividade do componente i
λ_{ij}	parâmetro do modelo de Wilson
μ_i^0	energia livre de Gibbs molar padrão do componente <i>i</i>
μ_i^k	potencial químico do componente i na fase k
v_{ij}	coeficiente estequiométrico do composto i na reação j

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O cálculo de equilíbrio de fases e a análise da estabilidade de fases são de importância fundamental na predição da formação de fases e de suas composições em várias operações e processos da indústria química. Há muitos métodos diferentes apresentados na literatura com essa finalidade. Do ponto de vista de formulação do problema e de sua solução, esses métodos podem ser agrupados em duas classes diferentes: (a) minimização de um potencial termodinâmico adequado ao problema de interesse (minimização da energia livre de Helmolthz ou da energia livre de Gibbs, neste caso) e (b) resolução de um sistema de equações. As duas classes de formulações são equivalentes, mas cada uma tem suas vantagens e desvantagens. Para o problema em questão o potencial a ser considerado é a energia livre de Gibbs.

Sob condições de temperatura e pressão constantes e número total de moles constantes, a condição necessária e suficiente para um sistema multifásico e multicomponente atingir o equilíbrio é que a energia livre de Gibbs seja um mínimo global. Baseado nesse princípio, problemas de equilíbrio podem ser formulados e resolvidos como problemas de otimização. A função objetivo para esses problemas é altamente não-linear e usualmente não-convexa, e métodos de otimização global são geralmente necessários para a sua minimização.

A segunda classe de métodos consiste em resolver um sistema de equações, geralmente não-linear, que resulta do balanço de massa e das condições de equilíbrio de

fases, as quais satisfazem apenas as condições necessárias para a minimização da energia livre (as condições suficientes requerem uma análise de estabilidade das fases). Além disso, dificuldades computacionais são esperadas, uma vez que o número de equações muda com o número de fases em equilíbrio, o que não é usualmente conhecido *a priori*. Apesar dessas dificuldades, essa classe de métodos é muito popular, devido à difícil disponibilidade de métodos confiáveis de otimização global.

A maioria dos métodos atualmente existentes, para resolução do equilíbrio de fases e da análise de estabilidade de fases, é local em natureza e geralmente fornece apenas soluções locais (sensíveis às estimativas iniciais dos cálculos). O uso de técnicas globais para resolver esses problemas ainda é pouco explorado e, portanto, merece uma maior investigação. Já existem na literatura trabalhos utilizando técnicas determinísticas para otimização global, como o método da continuação homotópica, técnicas de *branch-andbound*, método da análise intervalar/Newton (Sun e Seider, 1995; McDonald e Floudas, 1994a; Souza *et al.*, 2002), dentre outros. Entretanto, ainda há poucos trabalhos utilizando técnicas estocásticas para otimização, como "simulated annealing" e algoritmo genético (Zhu e Xu, 1999; Zhu *et al*, 2000; Rangaiah, 2001). Este trabalho se diferencia dos trabalhos acima citados, na forma de utilização do SA e nos estudos de caso avaliados.

Dessa forma, esta tese tem a finalidade de estudar a técnica de otimização "simulated annealing", utilizando a abordagem de minimização global da energia livre de Gibbs, para a predição do número de fases em equilíbrio e de suas composições para misturas complexas. Como estudos de casos são analisadas misturas de óleos vegetais e de ácido cítrico, que têm grande interesse industrial e são por natureza bastante complexas.

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância. Neste contexto, o biodiesel aparece como alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão. Esta possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel é bastante atrativa pelo fato do seu desenvolvimento

permitir a redução da dependência de importação de petróleo. Os óleos vegetais é a matéria-prima principal na produção de biodiesel. Sendo um recurso renovável de origem agrícola ou florestal, a implementação do uso energético dos óleos vegetais implica em vantagens nos aspectos ambientais, sociais e econômicas e pode ser considerado como um importante fator de viabilização do desenvolvimento sustentável especialmente em comunidades rurais. O Brasil reúne ainda condições ideais para se tornar um grande produtor mundial de biodiesel, pois dispõe de extensas áreas agricultáveis, parte delas não propícias ao cultivo de gêneros alimentícios, mas com solo e clima favoráveis ao plantio de inúmeras oleaginosas. Em 13 de janeiro de 2005, a Lei nº 11.097, estabeleceu a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. Esse percentual obrigatório será de 5%, oito anos após a publicação da referida lei, havendo um percentual obrigatório intermediário de 2% três anos após a publicação da mesma.

E o ácido cítrico é um ácido orgânico muito usado como conservante natural (antioxidante), sendo conhecido também como acidulante INS 330, dando um sabor ácido e refrescante na preparação de alimentos e de bebidas. Portanto, este trabalho é relevante por disponibilizar uma ferramenta importante na avaliação das propriedades destas misturas e de outros sistemas líquido-líquido.

Este trabalho está dividido da seguinte forma: no Capítulo 2 é mostrada uma breve revisão bibliográfica de pesquisas envolvendo cálculos de equilíbrio de fases, estabilidade de fases e técnicas de otimização utilizadas para resolver este tipo de problema; no Capítulo 3 é feita uma abordagem da aplicação das técnicas de otimização na minimização global da energia livre de Gibbs para o cálculo do equilíbrio termodinâmico, bem como uma revisão dos modelos termodinâmicos para a predição dos dados de equilíbrio líquido-líquido. A técnica de otimização utilizada é apresentada no Capítulo 4 e no Capítulo 5 é mostrada a importância das misturas complexas usadas como estudos de caso. Os resultados obtidos, pela metodologia proposta, para os sistemas de interesse da indústria alimentícia são apresentados e comparados aos dados da literatura no Capítulo 6. E, finalmente, no Capítulo 7 os resultados são discutidos e a conclusão do trabalho é apresentada.

Em anexo (Anexo A) segue o artigo e o certificado de apresentação, de um dos casos estudados neste trabalho, no XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química realizado em setembro de 2006 na cidade de Santos, no estado de São Paulo.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Devido à grande variedade de aplicações em processos de separação, a predição do comportamento de fases é extremamente importante. Há uma necessidade dos simuladores de processos serem capazes de predizer de forma confiável e eficiente o número correto das fases que existirão no equilíbrio e a distribuição dos componentes dentro das fases. Entretanto, as aproximações das técnicas de otimização local que são de uso mais comum podem não fornecer uma garantia teórica de que a solução do equilíbrio foi obtida em todos os casos.

Nas aplicações da engenharia química, a função termodinâmica de interesse principal para resolver o problema de equilíbrio de fases é a energia livre de Gibbs porque pode ser usada para descrever o equilíbrio em condições de temperatura e pressão constantes. Um mínimo global da energia livre de Gibbs corresponde à solução verdadeira do equilíbrio. Os métodos de otimização tornaram-se cada vez mais populares desde White *et al.* (1958), que minimizaram a energia livre de Gibbs para sistemas ideais, usando o que pode ser conhecido como algoritmo *RAND*. Gautam e Seider (1979a) usaram o algoritmo da programação quadrática de Wolfe e compararam seu desempenho com alguns outros métodos para a minimização da energia livre de Gibbs. Para estes cálculos, as fases poderiam ser eliminadas de acordo com o progresso do algoritmo, mas isto poderia conduzir à predição incorreta do número das fases reais no equilíbrio. Castillo e Grossmann (1981) usaram um método de projeção da variável métrica para minimizar a função da energia livre de Gibbs e propuseram resolver o problema para um número máximo possível de fases presentes no sistema, evitando assim a eliminação de fases existentes se tivesse considerado um número de fases menor que o real. Uma revisão de diversas contribuições na área em questão pode ser encontrada em Seider *et al* (1980). Em uma série de artigos, Ohanomah e Thompson (1984a, b, c) fornecem uma avaliação extensiva de diversos algoritmos, incluindo métodos básicos de Newton, para a computação de equilíbrio multifásico. O estudo destacou as dificuldades geradas quando um grande número fases adicionais é assumido.

Soares *et al.* (1982) usaram métodos baseados em Newton-Raphson para o cálculo do problema do *flash* trifásico. Lantagne *et al.* (1988) apresentaram um método híbrido da função penalidade para a computação de equilíbrio de sistemas complexos. Paules e Floudas (1989) usaram a técnica proposta por Floudas *et al.* (1989) em uma tentativa de evitar a convergência para extremos locais da função de Gibbs. Entretanto, todas estas aproximações não podiam eliminar a possibilidade de convergência aos extremos locais ou confinados da função da energia livre de Gibbs. Uma das dificuldades principais associadas com à minimização da energia livre de Gibbs é a determinação *a priori* do número de fases a serem consideradas. Se forem assumidas poucas fases, então pode ocorrer a convergência aos mínimos confinados; se muitas fases forem assumidas, então podem ser levantados problemas numéricos (por exemplo, singularidades jacobianas baseadas no método de Newton), convergência trivial ou pode ocorrer convergência para extremos locais.

Neste contexto, a estabilidade termodinâmica é um critério muito útil para determinar se uma solução dada corresponde a um mínimo local ou global da energia livre de Gibbs. Gautam e Seider (1979b) incorporaram um algoritmo "Partição de Fases" (phase splitting) ao método *RAND* e mostraram um grau muito maior de confiabilidade para sistemas com ao menos um par parcialmente miscível do que pela minimização direta da energia livre de Gibbs. Walraven e van Rompay (1988) propuseram uma melhoria no algoritmo de Gautam e Seider (1979b) com atalhos para cálculos de equilíbrio de fases. O trabalho de Baker *et al.* (1982) foi responsável por um significativo avanço na formulação do problema de estabilidade de fases para misturas multicomponentes, baseado nos princípios fundamentais que tinham sido indicados primeiramente por Gibbs (1873). Neste trabalho, os autores utilizaram uma formulação geométrica (análise do plano tangente)

acoplada ao problema de estabilidade não-reativa. Michelsen (1982a, b), baseado no trabalho de Baker et al. (1982), propôs um método numérico que utiliza várias estimativas iniciais na tentativa de encontrar todas as raízes possíveis do problema de estabilidade de fases não-reativas. Estes métodos são mais confiáveis e robustos que a minimização direta da função de Gibbs, como discutido por Swank e Mullins (1986) numa revisão de algoritmos utilizados em colunas de destilação onde mais de uma fase líquida pode se formar. Wu e Bishnoi (1986) usaram o método de Newton-Raphson e empregaram um teste de estabilidade da fase líquida para o cálculo de um *flash* trifásico. Nagarajan et al. (1991a, b) reformularam a análise de Michelsen em termos de densidade molar para melhorar sua confiabilidade, mas com tempos computacionais mais longos. Gupta et al. (1991) consideram o cálculo *flash* e o problema de estabilidade simultaneamente. Eubank *et al.* (1992) integraram a superfície da energia de Gibbs a fim de derivar uma condição necessária e suficiente para que uma solução do equilíbrio seja global. Sun e Seider (1995) usaram um algoritmo de continuação homotópica para resolver o problema da estabilidade das fases. O problema de todas estas aproximações é que, mesmo que a probabilidade de falha seja reduzida, não há nenhuma garantia teórica de que a solução do equilíbrio será obtida em todos os casos.

É importante enfatizar que todas as aproximações discutidas acima podem conduzir a uma solução local. Neste sentido, são técnicas locais. Ultimamente, a otimização global tem sido proposta e aplicada para a computação do equilíbrio de fase e químico. McDonald e Floudas (1995a) usaram o algoritmo de otimização global de Floudas e Visweswaran (1990, 1993) para obter soluções globais para a minimização da energia livre de Gibbs quando a fase líquida é modelada pelo modelo NRTL. Quando as fases líquidas não-ideais podem ser modeladas usando a equação UNIQUAC, McDonald e Floudas (1994a) mostraram como a função de Gibbs pode ser transformada na diferença de duas funções convexas, de modo que a aplicação de uma variante do algoritmo *branch and bound* de Falk e Soland (1969) possa ser usada. Para os casos onde as equações UNIFAC, Wilson, Wilson modificado e ASOG podem ser usadas para calcular os coeficientes de atividade, McDonald e Floudas (1995b) mostraram que as funções da energia livre de Gibbs molar podem ser transformadas, assim como o mesmo algoritmo pode também ser aplicado a estas formulações. Os mesmos autores (1995c) mostraram como as soluções

globais podem ser obtidas para o problema da estabilidade da fase quando as fases líquidas são modeladas usando as equações NRTL ou UNIQUAC.

McDonald e Floudas (1994b) apresentaram o algoritmo GLOPEQ, que é teoricamente garantido para convergir à solução global do equilíbrio, independentemente dos pontos de partida assumidos. O algoritmo é conceitualmente similar ao de Gautam e Seider (1979b) e à aproximação de Michelsen (1982b) que usa o critério do plano tangente para estabelecer que a energia livre de Gibbs de uma solução real do equilíbrio pode ser atingida. A diferença principal é que a otimização global é usada para resolver os subproblemas (ao contrário das técnicas locais), permitindo assim que as garantias fossem feitas em cada etapa do algoritmo. Zhu e Xu (1999) e Zhu *et al.* (2000) utilizaram o critério do plano tangente para encontrar um mínimo global usando o algoritmo SA no caso em que as fases líquidas não ideais são modeladas pelas equações NRTL e UNIQUAC. Zhu e Xu (1999) aplicaram o algoritmo SA para misturas simples contendo água e álcool. Nichita *et al.* (2002) utilizaram o método chamado de "Tunelamento" como método de otimização global para cálculo do equilíbrio multifásico pela minimização direta da energia livre de Gibbs.

Souza *et al.* (2002) aplicaram a aritmética intervalar para o cálculo de estabilidade de fases com duas formulações diferentes: minimização da distância do plano tangente e a superfície da energia livre de Gibbs nas condições de temperatura e pressão constantes e minimização da distância do plano tangente e a superfície da energia livre de Helmoltz nas condições de temperatura e volume constantes. Além disso, os autores ainda adotaram a estratégia de minimização global, em vez da estratégia de encontrar raízes não-lineares utilizada no cálculo da estabilidade de fases usando o método do intervalo de Newton.

Com esta revisão nota-se que a maioria dos trabalhos existentes utilizam métodos determinísticos. Em virtude da escassez de estudos utilizando técnicas globais de busca estocástisca para resolver problemas envolvendo cálculo de equilíbrio de fases através da minimização da energia livre de Gibbs, neste trabalho, foram desenvolvidos os algoritmos SIMAN-NRTL e SIMAN-UNIQUAC (algoritmos, em linguagem Fortran, utilizando a

técnica de busca estocástica *simulated annealing* para minimização da função de Gibbs aplicada aos modelos de coeficiente de atividades NRTL e UNIQUAC) com o objetivo de avaliar sua robustez e confiabilidade.

CAPÍTULO 3

MINIMIZAÇÃO GLOBAL DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS PARA O CÁLCULO DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

3.1 – Equilíbrio – Condições Necessárias e Suficientes

Na termodinâmica, o conceito de equilíbrio é de extrema importância. Smith *et al.* (2000) conceituam o equilíbrio como uma condição estacionária, a ausência de qualquer tendência a modificações em uma escala macroscópica. Assim, um sistema em equilíbrio pode ser descrito como aquele no qual todas as forças estão completamente equilibradas. Complementando esta conceituação, na definição do equilíbrio termodinâmico deve-se levar em consideração a invariabilidade espacial de certas propriedades macroscópicas (potenciais termodinâmicos) e não apenas a invariabilidade temporal. Em outras palavras, o equilíbrio termodinâmico é caracterizado pela inexistência de qualquer força motriz para transporte de massa, energia ou quantidade de movimento. O estado de equilíbrio é buscado por todos os sistemas.

As condições necessárias para a determinação do equilíbrio químico e de fases combinados podem ser formuladas através das seguintes restrições (Sandler, 1999):

$$T^{1} = T^{2} = \dots = T^{NF}$$
(01)

 $P^1 = P^2 = \dots = P^{NF} \tag{02}$

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^{NF}$$
 $i = 1, \dots, NC$ (03)

$$\sum_{i=1}^{NC} v_{ij} \cdot \mu_i = 0 \qquad j = 1, \cdots, M$$
(04)

onde *i* representa as diferentes espécies químicas presentes, *j* representa o índice de uma reação química, *M* é o número de reações químicas independentes e V_{ij} é o coeficiente estequiométrico do componente *i* na reação *j*. Usualmente trabalha-se com a situação de pressão e temperatura uniformes e constantes, de tal forma que as condições (1) e (2) já são automaticamente satisfeitas.

O potencial químico (μ) é a força motriz responsável pela transferência de massa entre as fases que buscam o equilíbrio. Para sistemas em equilíbrio, o potencial químico de um componente em uma fase deve ser igual ao potencial deste mesmo componente em quaisquer das demais fases presentes.

Essas condições, embora necessárias, não são suficientes. Uma condição suficiente para o equilíbrio é dada pela energia livre de Gibbs (G), que deve ser um mínimo em relação a todas as modificações possíveis do sistema, na temperatura (T) e na pressão (P) do sistema:

$$dG = 0 \tag{05}$$
$$d^2G > 0$$

Como não se conhece *a priori* o número de fases presente no equilíbrio, o cálculo do equilíbrio de fases é freqüentemente considerado em dois estágios (Michelsen, 1982a, 1982b). O primeiro envolve o problema de determinar a quantidade e a composição das fases presentes. O segundo envolve o problema de estabilidade de fases, isto é, determinar se uma certa mistura se dividirá ou não em múltiplas fases. Esse cálculo consiste na resolução das condições necessárias, dadas pelo sistema de equações (3) e (4), que em geral

é não-linear. Depois que o cálculo de equilíbrio de fases é resolvido, é então necessário fazer a análise de estabilidade do resultado para determinar se o número de fases considerado está correto; se não estiver, considera-se o problema de divisão de fases.

O cálculo do equilíbrio também pode ser formulado como um problema de minimização da energia livre de Gibbs do sistema. Como o que se procura determinar é um ponto de equilíbrio estável, isso equivale a determinar o ponto de mínimo global na energia livre de Gibbs. Há diversos trabalhos na literatura que utilizam a abordagem de minimização direta da energia livre de Gibbs (Castillo & Grossmann, 1981; Castier *et al.*, 1989; Lee *et al.*, 1999; Mather, 1986). Além desses trabalhos citados, o livro de Smith & Missen (1982) apresenta uma excelente análise conceitual do uso de métodos de otimização no cálculo da mínima energia livre de Gibbs.

A vantagem da abordagem da minimização global da energia livre de Gibbs está em se obter a solução do problema em uma única etapa. Não é necessário supor um número de fases *a priori*, apenas permitir um número potencial de fases: se uma dada fase não existir, ter-se-á que o número de mols dessa fase será zero ou haverá fases com composição idêntica em todos os componentes (o que equivale a uma única fase). Como se busca o ponto de mínimo global, tanto as condições necessárias como as condições suficientes têm que ser satisfeitas. Dessa forma, a solução encontrada já é uma solução estável.

3.2. Energia Livre de Gibbs

3.2.1. Definição

A energia livre de Gibbs de um sistema obedece à seguinte equação (Sandler, 1999):

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} \mu_i^k \cdot dn_i^k$$
(06)

onde *i* representa as diferentes espécies químicas presentes e k representa as diferentes fases presentes. Além disso, por ser uma quantidade extensiva, a energia livre de Gibbs também pode ser escrita como (Sandler, 1999):

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \cdot \mu_i^k \tag{07}$$

isto porque $\bar{G}_{i}^{k} = \mu_{i}^{k} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{i}^{k}}\right)_{T,P,n_{j}^{K}}$, onde \bar{G}_{i}^{k} é energia de Gibbs parcial molar.

E assim deve obedecer à equação de Gibbs-Duhem (Sandler, 1999):

$$-S \cdot dT + V \cdot dP - \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \cdot d\mu_i^k = 0$$
(08)

O potencial químico μ_i^k pode ser calculado utilizando-se a expressão:

$$\mu_{i}^{k} = \mu_{i}^{0} + R \cdot T \cdot \ln \frac{\hat{f}_{i}^{k}}{f_{i}^{0}}$$
(09)

onde μ_i^0 é a energia livre de Gibbs molar padrão, e a fugacidade \hat{f}_i^k deve ser calculada para cada composto em cada fase e f_i^0 é a fugacidade de i em um estado de referência (no caso, estado padrão é o componente puro líquido). Dessa forma, a equação (07) pode ser escrita como:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \cdot \left[\mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{f_i^k}{f_i^0} \right]$$
(10)

Entretanto, expressões simples para a fugacidade de cada composto na mistura só existem para as situações de gás ideal ou soluções ideais, de tal forma que para casos longe da idealidade faz-se necessário o uso de expressões mais complexas. Essas expressões podem envolver o cálculo do coeficiente de fugacidade para a fase gasosa e o cálculo do coeficiente de atividade para as fases líquidas (Sandler, 1999).

3.2.2. Formulação como um Problema de Minimização

O cálculo de equilíbrio de fases, com ou sem reação química, pode ser formulado como um problema de minimização da energia livre de Gibbs do sistema, a $T \in P$ constantes, satisfazendo restrições de não-negatividade do número de mols de cada componente em cada fase e restrições de balanço de mols, da seguinte forma:

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \cdot \mu_i^k$$
(11)

$$\mu_i^k = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^0} \tag{12}$$

satisfazendo às restrições:

7

(a) não negatividade do número de mols:

$$n_i^k \ge 0, \quad i = 1, ..., NC; \quad k = 1, ..., NF$$
 (13)

(b) conservação de mols ou átomos:

Para equilíbrio de fases apenas:

$$\sum_{k=1}^{NF} n_i^k = n_i^0 \qquad i = 1, \dots, NC \qquad (14)$$

Para equilíbrio químico e de fases, por balanço de átomos:

$$\sum_{i=1}^{N} a_{mi} \cdot \left(\sum_{k=1}^{NF} n_{i}^{k}\right) = \sum_{i=1}^{N} a_{mi} \cdot n_{i}^{0} \quad m = 1, \dots, NE$$
(15)

onde n_i^0 é o número total de mols do componente *i* no sistema e a_{mi} é o número de átomos do elemento *m* no componente *i*.

Em um problema de otimização existem parâmetros e variáveis. Os parâmetros são as quantidades mantidas fixas para um dado problema específico (para um outro problema podem ter valores diferentes). As variáveis são as quantidades que mudam de valor durante o processo de tornar a função objetivo um máximo ou mínimo, satisfazendo as restrições (número de mols de cada componente).

Para o caso do problema de equilíbrio, na forma da minimização de G, os parâmetros são a temperatura e a pressão, e todas as quantidades que só dependem de T e P, mas não dependem da composição ou número de mols de componentes, como propriedades físicas de compostos puros e energias livres de referência. As variáveis são o número de mols de cada composto em cada fase e todas as quantidades que dependem desses valores, como composição, coeficientes de atividade, etc.

3.2.3. Modelos Termodinâmicos para Energia Livre de Gibbs em Excesso

Na abordagem da minimização global da energia livre de Gibbs, é mais conveniente trabalhar com a expressão da energia livre de Gibbs em excesso do que com os coeficientes de atividade diretamente. Tem-se que para uma fase k:

$$n_i^k \cdot \underline{G}_k^{\mathrm{E}} = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} n_i^k \cdot \ln \gamma_i^k$$
(16)

onde \underline{G}_{k}^{E} é a energia livre de Gibss em excesso por unidade molar para a fase k. Alguns exemplos de modelos mais usados para misturas multicomponentes são (Walas, 1985):

Modelo de Wilson

$$\frac{\underline{G}^{\mathrm{E}}}{R \cdot T} = -\sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot \ln \left[\sum_{j=1}^{N} \Lambda_{ij} \cdot x_j \right]$$
(17)

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}}{R \cdot T}\right)$$
(18)

$$\Lambda_{ii} = 1 \tag{19}$$

sendo V_i^L e λ_{ij} parâmetros do modelo de Wilson.

Na termodinâmica molecular, os desenvolvimentos modernos do comportamento de soluções líquidas estão baseados no conceito de composição local. No interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são direcionadas pelas orientações moleculares de curto alcance e não-aleatórias, que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares (Smith *et al.*, 2000).

Wilson, em 1964, introduziu este conceito com a publicação do modelo para o comportamento das soluções, desde então conhecido como a equação de Wilson. Esta equação impulsionou o desenvolvimento de modelos de composição local alternativos devido ao seu sucesso na correlação de dados de equilíbrio-vapor.

Dentre os modelos que utilizam este conceito, pode-se citar o NRTL (Non-Random-Two-Liquid) desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968), e o UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) de Abrams e Prausnitz (1975).

Modelo NRTL

$$\frac{\underline{G}^{\mathrm{E}}}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot \left[\sum_{j=1}^{NC} \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_j \middle/ \sum_{k=1}^{NF} G_{ki} \cdot x_k \right]$$
(20)

$$\tau_{ij} = \frac{\left(g_{ij} - g_{jj}\right)}{R \cdot T} \tag{21}$$

$$G_{ij} = \exp\left(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}\right) \tag{22}$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \tag{23}$$

$$g_{ji} = g_{ij} \tag{24}$$

sendo α_{ij} e g_{ij} parâmetros do modelo NRTL.

Os parâmetros τ_{ij} e τ_{ji} estão relacionados com a energia característica de interação entre as moléculas de tipo i e j, enquanto o parâmetro α_{ij} está relacionado com a nãorandomicidade (ou não-aleatoriedade) da mistura, quer dizer, os componentes na mistura não se distribuem aleatoriamente, mas seguem um padrão ditado pela composição local. No caso de α =0, a mistura é completamente aleatória e a equação NRTL se reduz à equação de Margules com dois sufixos.

O modelo NRTL está baseado no conceito da composição local e é aplicável a sistemas de miscibilidade parcial. A idéia básica da composição local é que ela não é

uniforme através da mistura e para esta consideração foi introduzida uma não aleatoriedade no modelo de mistura de líquidos.

Segundo Cruz e Renon (1978), o modelo NRTL é um modelo que apresenta as seguintes vantagens:

1. É capaz de representar propriedades de equilíbrio de sistemas não-eletrolíticos fortemente não-ideais;

2. O conceito de composição local permite uma redução do número de parâmetros ajustáveis;

3. A generalização da equação NRTL a sistemas multicomponentes requer somente parâmetros binários.

Um outro modelo de energia de Gibbs em excesso é a equação UNIQUAC, de Abrams e Prausnitz (1975) – abreviatura de modelo *universal quase químico de coeficientes de atividade*. A equação UNIQUAC leva em conta tanto diferenças na forma e tamanho das moléculas quanto a interação entre elas. Ela é composta de dois termos, um chamado combinatorial (relativo somente às diferenças de tamanho e forma das moléculas – requer somente dados de componentes puros) e outro residual (relativo às forças intermoleculares).

Modelo UNIQUAC

$$\frac{\underline{G}^{\mathrm{E}}}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot \sum_{i=1}^{NC} q_i \cdot x_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} - \sum_{i=1}^{NC} q_i \cdot x_i \cdot \ln \left[\sum_{j=1}^{NC} \theta_j \cdot \tau_{ji}\right]$$
(25)

\underline{NC}	
$\theta_i = q_i \cdot x_i / \sum q_i \cdot x_i$	(26)
j = 1	

$$\phi_i = r_i \cdot x_i \bigg/ \sum_{j=1}^{NC} r_j \cdot x_j$$
(27)

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{(u_{ij} - u_{jj})}{R \cdot T}\right)$$
(28)

$$u_{ji} = u_{ij} \tag{30}$$
$$z = 10$$

sendo q_i , r_i e u_{ij} parâmetros do modelo.

As variáveis $\phi_i \in \theta_i$ estão relacionados com a fração de volume e a fração de área, respectivamente. Da mesma forma que no modelo NRTL, $\tau_{ij} \in \tau_{ji}$ estão relacionados com a energia característica de interação entre as moléculas de tipo i e j e z é o número de coordenação, adotado como igual a 10.

A equação UNIQUAC é aplicável a uma grande variedade de misturas líquidas não-eletroliticas contendo fluidos não-polares e polares, tal como hidrocarbonetos, álcoois, nitrilas, cetonas, aldeídos, ácidos orgânicos e água, incluindo misturas parcialmente miscíveis. Como tem somente dois parâmetros binários ajustáveis, não pode sempre representar dados de alta qualidade com elevada exatidão, mas para muitas misturas típicas encontradas na química prática, o modelo UNIQUAC fornece uma descrição satisfatória.

Segundo Prausnitz et al. (1999), as principais vantagens do modelo são:

1. Sua simplicidade (relativa) por usar somente dois parâmetros ajustáveis;

2. Sua larga escala de aplicabilidade;

3. Sua flexibilidade; por isso tem sido usado com sucesso na modelagem dos mais diversos tipos de misturas.

* * *

O modelo de Wilson apresenta bons resultados para o equilíbrio líquido-vapor, mas não é capaz de representar o equilíbrio líquido-líquido. Os modelos NRTL e UNIQUAC são muito utilizados para representar o equilíbrio líquido-líquido. Também podem ser usados para representar o equilíbrio líquido-vapor, mas como a equação de Wilson é mais simples, ela pode ser preferida para esse caso particular (Walas, 1985). Nos casos de equilíbrio líquido-líquido-vapor, utilizam-se os modelos NRTL e UNIQUAC.

3.2.4. Sistemas sem Reação Química

Para equilíbrio de fases apenas:

$$\sum_{k=1}^{\pi} n_i^k = n_i^0 \qquad \qquad i = 1, \dots, NC \qquad (31)$$

Na equação da energia livre de Gibbs para o sistema:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \cdot \mu_i^k$$
(32)

$$\mu_{i}^{k} = \mu_{i}^{0} + R \cdot T \cdot \ln \frac{\hat{f}_{i}^{k}}{f_{i}^{0}}$$
(33)

A fugacidade de i na fase k é dada por:
$$\hat{f}_i^k = f_i^0 \cdot x_i^k \cdot \gamma_i^k \tag{34}$$

Substituindo as equações (33) e (34) na equação (32) obtém-se:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \cdot \left(\mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln x_i^k + R \cdot T \cdot \ln \gamma_i^k \right)$$
(35)

Definindo-se K como:

$$K = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \cdot \mu_i^0$$
(36)

Fazendo-se um rearranjo dos termos:

$$K = \sum_{i=1}^{NC} \left[\mu_i^0 \cdot \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \right]$$
(37)

Substituindo-se a equação (31) na equação (37) chega-se a:

$$K = \sum_{i=1}^{NC} n_i^0 \cdot \mu_i^0$$
(38)

Uma vez que os termos do lado direito da equação (38) não se alteram (não há reação química, $T \in P$ são constantes), tem-se que K é uma constante durante a otimização, ou seja, é apenas um parâmetro e não uma variável. Dessa forma, minimizar G na equação (32) equivale a minimizar:

$$G^* = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \cdot \left(R \cdot T \cdot \ln x_i^k + R \cdot T \cdot \ln \gamma_i^k \right)$$
(39)

satisfazendo a restrição dada por (31).

A partir da equação (16) na equação (39), tem-se as equações para \underline{G}_k^{E} apresentadas anteriormente:

$$G^* = RT \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \cdot \ln x_i^k + \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \underline{G_k^E}$$
(40)

CAPÍTULO 4

OTIMIZAÇÃO COM BUSCA ESTOCÁSTICA

4.1. Introdução

Muitos problemas práticos são modelados da seguinte forma: dado um conjunto S de variáveis discretas s (chamadas soluções) e uma função objetivo $f: S \rightarrow R$, que associa cada solução $s \in S$ a um valor real f(s), encontre a solução $s^* \in S$, dita ótima, para a qual f(s) é mínima. Grande parte desses problemas é classificada na literatura como NP-difíceis, isto é, são problemas para os quais não existem algoritmos que os resolvam em tempo polinomial. Tais problemas são enquadrados como problemas de otimização combinatória (Souza, 2005).

Para citar um exemplo mais comum, seja o conhecido Problema do Caixeiro Viajante (PCV). O PCV é descrito por um conjunto de *n* cidades e uma matriz de distâncias entre elas, tendo o seguinte objetivo: o caixeiro viajante deve sair de uma cidade chamada origem, visitar cada uma das restantes *n*-1 cidades apenas uma única vez e retornar à cidade origem percorrendo a menor distância possível. Em outras palavras, deve ser encontrada uma rota fechada (ciclo hamiltoniano) de comprimento mínimo que passe exatamente uma única vez por cada cidade.

A dificuldade de solução do PCV está no número elevado de soluções existentes. Assumindo que a distância de uma cidade *i* a outra *j* seja simétrica, isto é, que $d_{ij} = d_{ji}$, o número total de rotas possíveis é (*n*-1)!. Mesmo considerando os rápidos avanços tecnológicos dos computadores, uma enumeração completa de todas essas rotas é inconcebível para valores elevados de *n*. Para mostrar a magnitude dos tempos envolvidos na resolução do PCV por enumeração, para n = 20, tem-se 6×10^{16} rotas possíveis. Desta forma, um computador que avalia uma rota em cerca de 10^{-8} segundos, gastaria 19 anos para encontrar a melhor rota!

É possível dar uma certa "inteligência" a um método de enumeração, utilizando, por exemplo, as técnicas tipo *branch and bound*, de forma a reduzir o número de soluções a analisar no espaço de busca. Com isto, pode ser possível resolver problemas de dimensões um pouco mais elevadas. Entretanto, certamente haverá uma dimensão acima da qual o problema torna-se intratável computacionalmente.

Portanto, em problemas dessa natureza, o uso de métodos exatos se torna bastante restrito. Por outro lado, na prática, em geral é suficiente encontrar uma boa solução para o problema, ao invés do ótimo global, o qual somente pode ser encontrado após um considerável esforço computacional. Este é o motivo pelo qual pesquisadores têm concentrado esforços na utilização de heurísticas para solucionar problemas desse nível de complexidade. Souza (2005) define heurística como sendo uma técnica que procura boas soluções (próximas da otimalidade) a um custo computacional razoável, sem, no entanto, estar capacitada a garantir a otimalidade, bem como garantir quão próximo uma determinada solução está da solução ótima.

O desafio é produzir, em tempo reduzido, soluções tão próximas quanto possível da solução ótima. Muitos esforços têm sido feitos nessa direção e heurísticas muito eficientes foram desenvolvidas para diversos problemas. Entretanto, a maioria dessas heurísticas desenvolvidas é muito específica para um problema particular, não sendo eficientes (ou mesmo aplicáveis) na resolução de uma classe mais ampla de problemas.

Somente a partir da década de 1980 intensificaram-se os estudos no sentido de se desenvolver procedimentos heurísticos com certa estrutura teórica e com caráter mais geral, sem prejudicar a principal característica destes, que é a flexibilidade. Essa meta tornou-se mais realista a partir da reunião de conceitos das áreas de Otimização e Inteligência Artificial, viabilizando a construção das chamadas "melhores estratégias" ou dos "métodos inteligentemente flexíveis", comumente conhecidos como metaheurísticas. Esses métodos, situados em domínios teóricos ainda pouco explorados pela literatura, possuem como característica básica estruturas com uma menor rigidez que as encontradas nos métodos clássicos de otimização sem, contudo, emergir em uma flexibilidade caótica (Ribeiro, 1996).

Dentre os procedimentos enquadrados como metaheurísticas que surgiram ao longo das últimas décadas, destacam-se: Algoritmos Genéticos (AGs), Redes Neurais, *Simulated Annealing* (SA), Busca Tabu (BT), *Greedy Randomized Adaptive Search Procedure* (GRASP), *Variable Neighborhood Search* (VNS), (Goldberg, 1989; Kirkpatrick, 1983; Glover *et. al.*, 1993; Feo e Resende, 1995; Mladenovic e Hansen, 1997). As duas primeiras metaheurísticas fundamentam-se em analogias com processos naturais, sendo que os AG's são procedimentos inspirados em princípios da evolução natural. O SA explora uma possível analogia com a termodinâmica, enquanto a BT faz uso de uma memória flexível para tornar o processo de busca mais eficaz.

4.2. Metaheurísticas

As metaheurísticas são procedimentos destinados a encontrar uma boa solução, eventualmente a ótima, consistindo na aplicação, em cada passo, de uma heurística subordinada, a qual tem que ser modelada para cada problema específico (Ribeiro, 1996). Contrariamente às heurísticas convencionais, as metaheurísticas são de caráter geral e têm condições de escapar de ótimos locais.

As metaheurísticas diferenciam-se entre si basicamente pelo mecanismo usado para escapar de ótimos locais. Elas se dividem em duas categorias, de acordo com o princípio usado para explorar o espaço de soluções: busca local e busca populacional. Nas metaheurísticas baseadas em busca local, a exploração do espaço de soluções é feita por meio de movimentos, os quais são aplicados a cada passo sobre a solução corrente, gerando outra solução promissora em sua vizinhança. Busca Tabu, *Simulated Annealing, Variable* *Neighborhood Search* e *Interated Local Search* são exemplos de métodos que se enquadram nesta categoria. Os métodos baseados em busca populacional, por sua vez, consistem em manter um conjunto de boas soluções e combiná-las de forma a tentar produzir soluções ainda melhores. Exemplos clássicos de procedimentos dessa categoria são os Algoritmos Genéticos e os Algoritmos Meméticos.

Neste trabalho foi utilizada a técnica de *Simulated Annealing*, devido à sua facilidade de aplicação e aos bons resultados obtidos em pouco tempo de cálculo.

4.3. Simulated Annealing

Trata-se de uma técnica de busca local probabilística, proposta originalmente por Kirkpatrick *et al.* (1983), que se fundamenta em uma analogia com a termodinâmica, ao simular o resfriamento de um conjunto de átomos aquecidos, operação conhecida como recozimento ou *annealing* (Dowsland, 1993).

Esta técnica começa sua busca a partir de uma solução inicial qualquer. O procedimento principal consiste em um *loop* que gera aleatoriamente, em cada iteração, um único vizinho *s*' a partir da solução corrente *s* (solução ou configuração aceita como referência em uma dada iteração).

Considerando um problema de minimização, seja Δ a variação de valor da função objetivo ao mover-se para uma solução vizinha candidata, isto é, $\Delta = f(s') - f(s)$. O método aceita o movimento e a solução vizinha passa a ser a nova solução corrente se $\Delta < 0$. Caso $\Delta > 0$ a solução vizinha candidata também poderá ser aceita, mas neste caso, com uma probabilidade $e^{-\Delta/T}$, onde *T* é um parâmetro do método, chamado de temperatura e que regula a probabilidade de se aceitar soluções de pior custo ou valor.

A temperatura T assume, inicialmente, um valor elevado T_0 . Após um número fixo de iterações (o qual representa o número de iterações necessárias para o sistema atingir o

equilíbrio térmico em uma dada temperatura), a temperatura é gradativamente diminuída por uma razão de resfriamento α , tal que $T_k \leftarrow \alpha \times T_{k-1}$, sendo $0 < \alpha < 1$. Com esse procedimento, dá-se, no início, uma chance maior para escapar de mínimos locais e, à medida que *T* aproxima-se de zero, o algoritmo comporta-se como um método de descida, uma vez que diminui a probabilidade de se aceitar movimentos de piora ($T \rightarrow 0 \Rightarrow e^{-\Delta/T} \rightarrow 0$).

A Figura 4.3-1 mostra a influência da variação da temperatura na função de probabilidade. Observe que no início do processo, quando a temperatura é elevada, a função de probabilidade assume valores próximos à unidade, enquanto que no final do processo, quando a temperatura se aproxima de zero, o valor da função de probabilidade também se aproxima rapidamente de zero.



Figura 4.3-1: Comportamento da função de probabilidade

O procedimento pára quando a temperatura chega a um valor próximo de zero e nenhuma solução de piora da solução corrente é mais aceita, isto é, quando o sistema está estável. A solução obtida quando o sistema encontra-se nesta situação evidencia o encontro de um mínimo local.

Os parâmetros de controle do procedimento são a razão de resfriamento α , o número de iterações para cada temperatura (*SAmax*) e a temperatura inicial T_0 .

Apresenta-se, pela Figura 4.3-2, o algoritmo *Simulated Annealing* básico aplicado ao problema de minimização.

Figura 4.3-2: Algoritmo Simulated Annealing

Observar, que no caso acima o problema é de minimização, se o caso for de maximização, as seguintes modificações devem ser feitas na Figura 4.3-2: na linha 9, considerar que $\Delta > 0$; na linha 12, substituir pelo teste ($f(s') > f(s^*)$) e, finalmente, na linha 15, substituir por ($x < e^{\Delta/T}$).

Dependendo do processo de resfriamento, pode ser mostrada a convergência do método a uma solução que seja globalmente ótima (Dowsland, 1993). Para tal, no caso do resfriamento geométrico, a temperatura na iteração k do método, dada por T_k , deve ser calculada com base na expressão:

$$T_k = \frac{c_k}{\ln(1+k)} \tag{40}$$

onde *c* é da ordem do valor do ótimo local mais profundo (no caso de o problema ser de minimização) ou mais elevado (no caso de o problema ser de maximização). A convergência é garantida quando $k \rightarrow \infty$ (obviamente inviável em um algoritmo com tempo de processamento finito). Tal resultado, entretanto, é de utilidade prática restrita, uma vez que o resfriamento é muito lento, requerendo um número proibitivo de iterações do método.

Este resfriamento é geométrico, mas há várias outras formas de fazer o resfriamento. Uma alternativa é fazer o decaimento da temperatura através da expressão:

$$T_k = \frac{T_{k-1}}{1 + \gamma \sqrt{T_{k-1}}} \,\forall k \ge 1 \tag{41}$$

onde T_k representa a temperatura na iteração k do método, isto é, na k-ésima vez em que há alteração no valor da temperatura e γ uma constante tal que $0 < \gamma < 1$. Valores de γ próximos a zero indicam resfriamento muito lento.

Outra alternativa, usada por Moccellin (2001), consiste em fazer o resfriamento através da expressão:

$$T_{k} = \begin{cases} \beta T_{k-1}, k = 1\\ \frac{T_{k-1}}{1 + \gamma \sqrt{T_{k-1}}}, k \ge 2 \end{cases}$$
(42)

onde $\gamma = \frac{T_0 - T_{k-1}}{(k-1)T_0T_{k-1}}$, sendo *T*₀ a temperatura inicial, *T_k* a temperatura na *k*-ésima iteração

e β um parâmetro usado para corrigir o resfriamento (porque γ é indefinido na primeira iteração, $0 < \beta < 1$).

Algoritmos baseados em SA normalmente incluem reaquecimento, seguido de novo resfriamento, quando a quantidade de movimentos consecutivamente rejeitados é alta. É comum, também, trabalhar nas temperaturas mais altas com uma taxa de resfriamento menor e aumentá-la quando a temperatura reduzir-se.

A estimativa do número máximo de iterações em uma dada temperatura, isto é, SAmax, normalmente é feita em função das dimensões do problema abordado. Por exemplo, em um problema de programação de horários em escolas, envolvendo *n* turmas, *m* professores e *p* horários reservados para a realização das aulas, o valor de SAmax pode ser estimado em SAmax = $k \times p \times m \times n$, sendo *k* uma constante a determinar (Souza, 2005).

Há pelo menos duas prescrições para a determinação da temperatura inicial. A primeira delas consiste em determinar a temperatura inicial por simulação. Por esse mecanismo, parte-se de uma solução *s* e de uma temperatura de partida baixa. A seguir, conta-se quantos vizinhos dessa solução *s* são aceitos em *SAmax* iterações do método nessa temperatura. Caso esse número de vizinhos aceitos seja elevado, algo como 95% dos vizinhos, então retorna-se a temperatura corrente como a temperatura inicial para o processo de refinamento pelo método. Caso o número de vizinhos aceitos não atinja o valor mínimo requerido, aumenta-se a temperatura segundo uma certa taxa, por exemplo 10%, e repete-se a contagem do número de vizinhos aceitos naquela temperatura. O procedimento prossegue até que se obtenha o número mínimo de vizinhos aceitos.

Outra prescrição para determinar a temperatura inicial consiste em partir de uma dada solução e gerar um certo número de vizinhos, algo como 1000, por exemplo. Para cada um desses vizinhos, calcular o respectivo custo segundo a função de avaliação considerada. A média dos custos das soluções vizinhas é uma estimativa para a temperatura inicial.

Em teoria, a temperatura final deve ser zero. Entretanto, na prática é suficiente chegar a uma temperatura próxima de zero, devido à precisão limitada da implementação computacional (Torreão, 2004). Um valor típico é tomar $T_f = 0,001$. Alternativamente, pode-se identificar o congelamento do sistema quando a taxa de aceitação de movimentos cai abaixo de um valor predeterminado.

Observa-se, finalmente, como regra geral, citada em Torreão (2004), que os parâmetros mais adequados para uma dada aplicação do algoritmo só podem ser estabelecidos por experimentação.

Uma apresentação completa sobre o algoritmo de S*imulated Annealing* e métodos de cálculo dos diversos parâmetros envolvidos podem ser encontrados em Aarts e Korst (1989).

4.4. Aplicação ao Problema de Equilíbrio Termodinâmico

Para o problema específico do cálculo do equilíbrio de fases, sem reação química, adotou-se a seguinte estratégia para implementação do algoritmo de *Simulated Annealing*, seguindo-se recomendações dadas em Aarts and Korst (1989):

1 – Discretização do número de mols: em vez de se considerar as variáveis que representam o número de mols como contínuas, elas foram consideradas como discretas com variação de incrementos de valor 0,0001. Tal procedimento não introduz grande erro, uma vez que medidas experimentais para os casos estudados não chegam a ter um número maior de algarismos significativos. Além disso, verificou-se que tal passo não leva a um tempo de cálculo muito elevado, o que poderia ocorrer se o intervalo de discretização fosse exageradamente reduzido. 2 – Escolha de uma configuração inicial: considerou-se uma fase contendo o número de mols iniciais de cada composto e todas as demais fases com zero mol de cada composto. Esse procedimento, no caso específico de uma situação onde não ocorre divisão em fases, em geral evita as soluções de várias fases com a mesma composição (que equivalem a uma única fase com aquela composição).

3 – Escolha de uma configuração vizinha aleatória: para uma dada configuração contendo n_i mols do composto i na fase k, faz-se uma permuta de 0,0001 mols de um composto escolhido aleatoriamente entre duas fases também escolhidas aleatoriamente, de tal forma a se manter o balanço de mols: remove-se 0,0001 mols de uma das fases e acrescenta-se 0,0001 mols na outra fase. Um composto será rejeitado na escolha aleatória se não estiver presente na fase de onde será feita a diminuição (para evitar número de mols negativo). Com esse procedimento automaticamente mantém-se o balanço de mols para equilíbrio sem reação química.

4 – Cálculo da Energia Livre de Gibbs do sistema: utilizando os valores da configuração proposta, ou seja, do número de mols de cada composto em cada fase, para a solução avaliada, calcula-se a energia livre de Gibbs do sistema, utilizando-se o modelo termodinâmico escolhido.

5 – Verificação da aceitação ou não da configuração proposta: utilizando o critério de Metropolis, com probabilidade de aceitação (Aartas & Korts, 1989). Caso a configuração avaliada tenha energia livre de Gibbs menor que a da solução corrente, ela é aceita como a nova solução corrente. Caso a configuração avaliada tenha energia livre de Gibbs maior que a da solução corrente, ela poderá ser aceita de acordo com uma probabilidade baseada no critério de Metropolis. Essa probabilidade vai diminuindo conforme diminui o parâmetro de controle, baseado em uma analogia com a diminuição de temperatura no processo de *annealing*.

_

6 - Comprimento da Cadeia de Markov: calculada de acordo com o número de compostos e número de fases potenciais testadas.

$$SA \max = MM.NC^2.NF^2 \tag{43}$$

onde NC é o número de componentes, NF é o número de fases e MM=1000 (valor testado na prática e adotado por ter apresentado eficiência nos casos estudados). Portanto, *SAmax* é proporcional ao número de estados vizinhos.

7 – Critério de decréscimo do parâmetro de controle: neste trabalho utilizou-se o critério de diminuição do parâmetro de controle conforme proposto por Aarts & Korts (1989):

$$c_{k+1} = \frac{c_k \cdot \sigma}{\sigma + \left(c_k \cdot \frac{\log(\Delta)}{3}\right)}$$
(44)

onde σ é desvio padrão associado à distribuição de valores de energia livre. Os valores adotados para os parâmetros nesta aplicação do algoritmo foram estabelecidos por experimentação, sendo $\Delta = 0,1$.

8 – Critério de parada: neste trabalho utilizou-se o critério de parada conforme proposto por Aarts & Korts (1989).

$$\frac{c_k}{z} \cdot \frac{\partial z}{\partial c_k} \le toler\hat{a}ncia \tag{45}$$

$$toler\hat{a}ncia = \varepsilon \tag{46}$$

O valor de ε é a média de z na Cadeia de Markov e foi encontrado por experimentação, 0,0001.

Não foram feitas otimizações dos parâmetros. Observou-se eficiência dos parâmetros adotados para os estudos de caso considerados.

CAPÍTULO 5

MISTURAS COMPLEXAS DE SISTEMAS DE INTERESSE DA Indústria Alimentícia

5.1 – Óleos Vegetais e sua importância no mercado nacional

Em muitos processos industriais, durante a fase de refino e separação de determinados produtos formam-se misturas complexas. É o caso, por exemplo, da indústria de produção de óleos vegetais. Processos como refino, remoção de odores e remoção de produtos indesejáveis podem ser realizados por extração com solventes ou por destilação.

Os óleos vegetais são constituídos por gorduras em forma de triglicerídios, ácidos graxos, esteróis, tocoferóis e contêm resíduos minerais. A qualidade e digestibilidade dos óleos vegetais comestíveis são determinadas pela qualidade e quantidade dos ácidos graxos insaturados que os compõem, sendo fundamental a presença do ácido linoléico em quantidades adequadas já que o organismo não pode sintetizá-lo. Os óleos vegetais comestíveis que contêm quantidades importantes de ácidos graxos insaturados de baixo ponto de fusão são parcialmente suscetíveis à oxidação, sendo conhecidos como azeite e óleos semi-secantes (http://www.aboissa.com.br/girassol/azeites.htm).

As porcentagens de ácidos graxos saturados e insaturados contidos nos óleos vegetais são relativamente variáveis de acordo com as condições climáticas, os solos e o

tempo em que vegetaram as plantas que os produziram, como também as variedades ou os híbridos das quais foram obtidos.

Quanto maior a quantidade de ácido linoléico em relação ao ácido oléico contido em um óleo vegetal, melhor será a sua qualidade, a fim de evitar a formação de colesterol. Os azeites e óleos vegetais mais conhecidos e consumidos atualmente são de girassol, milho, soja, oliva, arroz, uva, algodão, amendoim e, ultimamente, os de cártamo e canola (http://www.aboissa.com.br/girassol/azeites.htm).

A seguir são apresentadas tabelas com capacidade de processamento, refino e enlatamento de oleoginosas no Brasil, em toneladas/dia por estado brasileiro e total do país. Os valores de toneladas/dia de capacidade instalada contemplam as unidades ativas e paradas.

ESTADO	UF	Capacidade de Processamento							
		2001	2002	2003	2004	2005	%		
		(ton/dia)	(ton/dia)	(ton/dia)	(ton/dia)	(ton/dia)			
Paraná	PR	31.500	28.650	28.950	31.765	32.115	23,4		
Mato Grosso	MT	10.820	14.500	14.500	20.600	21.000	15,3		
Rio Grande	RS	19.000	20.150	20.100	19.700	21.200	15,5		
do Sul									
Goiás	GO	8.660	9.060	10.320	16.920	18.500	13,2		
São Paulo	SP	14.700	12.950	14.450	14.950	15.600	11,4		
Mato Grosso	MS	7.330	6.630	6.980	7.295	8.295	6,1		
do Sul									
Minas Gerais	MG	5.750	6.450	6.350	6.400	6.600	4,8		
Bahia	BA	5.200	5.460	5.460	5.344	5.344	3,9		
Santa	SC	4.130	4.050	4.000	4.034	4.034	2,9		
Catarina									
Piaui	PI	260	260	1.760	2.360	2.360	1,7		
Amazonas	AM	-	2.000	2.000	2.000	2.000	1,5		
Pernambuco	PE	400	400	400	400	400	0,3		
Ceará	CE	200	-	-	-	-	-		
TOTAL		107.950	110.560	115.270	131.768	137.098			

Tabela 5.1-1: Capacidade de Processamento de Oleoginosas no Brasil

*Fonte/Elaboração – ABIOVE (Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais) site atualizado em 04/02/2006

ESTADO	UF	Capacidade de Refino							
		2001	2002	2003	2004	2005	%		
		(ton/dia)	(ton/dia)	(ton/dia)	(ton/dia)	(ton/dia)			
Paraná	PR	2.730	2.490	2.650	2.910	3.160	17,4		
Mato Grosso	MT	600	650	650	1.250	1.250	6,9		
Rio Grande	RS	1.860	1.890	1.720	1.650	1.650	9,1		
do Sul									
Goiás	GO	1.420	1.570	1.610	2.090	2.230	12,3		
São Paulo	SP	6.256	5.840	5.880	6.230	6.010	33,1		
Mato Grosso	MS	490	540	540	540	540	3		
do Sul									
Minas Gerais	MG	1.050	1.270	1.270	1.270	1.270	7		
Bahia	BA	570	970	880	880	880	4,8		
Santa	SC	530	530	530	530	530	2,9		
Catarina									
Piaui	PI	120	120	120	120	120	0,7		
Amazonas	AM	-	-	-	450	450	2,5		
Pernambuco	PE	500	500	450	80	80	0,4		
Ceará	CE	42	-	-	-	-	-		
TOTAL		16.168	16.370	16.300	18.000	18.170			

Tabela 5.1-2: Capacidade de	e Refino de Oleoginosas 1	10 Brasil
-----------------------------	---------------------------	-----------

*Fonte/Elaboração – ABIOVE (Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais) site atualizado em 04/02/2006

ESTADO	UF	Capacidade de Enlatamento							
		2001	2002	2003	2004	2005	%		
		(ton/dia)	(ton/dia)	(ton/dia)	(ton/dia)	(ton/dia)			
Paraná	PR	2.302	1.890	1.905	1.381	1.581	11,5		
Mato Grosso	MT	600	600	745	945	755	5,5		
Rio Grande	RS	2.370	2.370	1.800	1.740	1.740	12,6		
do Sul									
Goiás	GO	1.370	1.370	1.570	2.020	2.190	15,9		
São Paulo	SP	3.836	3.310	4.080	4.170	4.000	29,1		
Mato Grosso	MS	690	690	540	540	520	3,8		
do Sul									
Minas Gerais	MG	968	1.070	1.034	1.034	1.034	7,5		
Bahia	BA	795	1.195	1.000	1.000	1.000	7,3		
Santa	SC	450	450	450	450	450	3,3		
Catarina									
Piaui	PI	180	180	180	180	180	1,3		
Amazonas	AM	-	-	-	230	230	1,7		
Pernambuco	PE	500	300	230	80	80	0,6		
Ceará	CE	33	-	-	-	-			
TOTAL		14.094	13.425	13.534	13.770	13.760			

Tal	bela 5.1-	3: C	Capacidade	de En	latamento	de C	Oleoginosas	no l	Brasil	l
-----	-----------	------	------------	-------	-----------	------	-------------	------	--------	---

*Fonte/Elaboração – ABIOVE (Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais) site atualizado em 04/02/2006

No processamento das oleaginosas obtém-se grande parte de farelo protéico e o restante é óleo bruto a grosso modo. Já no refino do óleo bruto obtido do processamento das oleaginosas ocorre a transformação do óleo bruto em óleo refinado (próprio para consumo humano).

Além da utilidade alimentícia, os óleos vegetais atualmente representam uma alternativa real ao óleo diesel para uso em motores de combustão interna, automotivos e estacionários. Sendo um recurso renovável de origem agrícola ou florestal, a implementação do uso energético dos óleos vegetais implica em vantagens nos aspectos ambientais, sociais e econômicos e pode ser considerado como um importante fator de viabilização do desenvolvimento sustentável especialmente em comunidades rurais.

O Brasil dispõe de uma grande diversidade de espécies vegetais oleoginosas das quais se podem extrair óleos para fins energéticos. Algumas destas espécies são de ocorrência nativa (buriti, babaçu, mamona, etc.), outras são de cultivo de ciclo curto (soja, amendoim, etc.) e outras ainda de ciclo longo ou perene (dendê).

Tecnicamente, os óleos vegetais podem ser usados na forma "in natura" ou modificados por processos físicos e químicos. Na forma "in natura", uma opção de uso é a queima em motores multicombustíveis para geração de eletricidade. Este sistema já está sendo usado com sucesso na região Amazônica Brasileira, servindo como exemplo o caso da Comunidade Vila Boa Esperança, no Pará, onde mais de 100 famílias estão sendo atendidas com a eletricidade gerada a partir de óleo de dendê produzido na própria comunidade; e o caso da localidade de Carauari no interior do Amazonas, onde óleos vegetais extraídos de alguns frutos típicos da região como muru-muru, babaçu, buriti e patauá geram eletricidade para uma vila com 250 casas (http://infoener.iee.usp.br/cenbio/brasil/indoleo.htm).

Através do processo de transesterificação, os óleos vegetais podem ser transformados em ésteres de ácidos graxos (o chamado biodiesel), gerando como subproduto a glicerina. Existem experiências brasileiras e internacionais que comprovam a viabilidade técnica e ambiental da utilização biodiesel, puro ou misturado com óleo diesel, em motores automotivos. Quanto ao aspecto técnico, os motores trabalharam normalmente apesar do registro de pequeno aumento de consumo de combustível, e quanto ao aspecto ambiental, registrou-se significativa diminuição das emissões de poluentes (http://www.biodieselbr.com/biodiesel/processo-producao/biodiesel-processo-producao).

Além da redução considerável nas emissões, o aumento do CO_2 na atmosfera produzido pela queima de biodiesel pode ser compensado pelo consumo de CO_2 na produção dos vegetais que dão origem ao óleo, o que não acontece quando se usam combustíveis fósseis.

Um projeto do Governo Federal denominado Programa Nacional de Biodiesel (PNBD) obriga com a Lei Federal nº 11.097/05 a adição de 2% de biodiesel ao diesel comercializado no país a partir de janeiro de 2008 e 5% a partir de 2013.

A Lei Federal nº 11.097/05 que alterou a Lei Federal no 9.478/97 que contemplada a Política Nacional Energética introduziu na política nacional o biodiesel como matriz energética, conforme inciso XII ao artigo 1º da lei 9.478/97 que estipula incrementar, em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação do biocombustível na matriz energética nacional. (g.n.) (redação dada pela Lei 11.097/05).Esta lei prevê, ainda, a fixação de percentual mínimo de 5% para adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, dentro de um prazo de oito anos, contados a partir da sua publicação.

A substituição de parcela do diesel convencional da matriz energética nacional por biodiesel traz diversas vantagens para a economia e o meio ambiente que podem ser resumidas da seguinte forma:

- Diminuição da importação nacional de óleo diesel com conseqüente economia de divisas nacionais;
- Utilização de fonte renovável de energia com ganhos no que tange aos gases formadores do efeito estufa;
- Redução da poluição atmosférica pela frota veicular;
- Viabilização de programas de agricultura familiar com a conseqüente geração de empregos;
- Potencial de exportação de biodiesel com vantagens para a balança comercial brasileira e a cadeia econômica como um todo.

Para que este programa seja implantado com sucesso será necessário o aumento significativo da produção de biodiesel, com conseqüente aumento do consumo de óleos vegetais.

Além dos motivos supracitados, é inegável o enorme potencial brasileiro na produção de oleaginosas, principal matéria-prima para o biodiesel, uma vez que o biodiesel pode ser produzido a partir de diversos tipos de óleos vegetais, como de soja, algodão, amendoim, girassol, palma, pinhão manso, mamona além de gordura animal.

Portanto, pode-se concluir que a eletrificação de comunidades isoladas encontra no uso energético de óleos vegetais um importante elemento de viabilização. Até mesmo a diminuição das emissões de gases de efeito estufa nas grandes cidades poderia ser baseada em óleos vegetais, caso seu preço se tornasse competitivo em relação ao diesel.

E cada vez mais, outras questões além do preço passam a ter importância, tais como a adequação ao Protocolo de Kyoto e a projeção de custos muitos maiores no futuro provocados pelo famigerado "Aquecimento Global".

Muitos especialistas têm mostrado resultados assustadores da degradação ambiental causada pela ação antrópica sobre o Planeta, o que levou vários governantes mundiais, em 11 de dezembro de 1997, na cidade japonesa de Kyoto, a proporem o estabelecimento do tratado que leva o nome da cidade. Esse protocolo decreta que os países industrializados devam reduzir, entre 2008 e 2012, as emissões de gases que provocam o efeito estufa, como o carbônico, metano, óxido de nitrogênio e clorofluorcarbono (CFC), em pelo menos 5,2% abaixo dos níveis registrados em 1990, o que equivale a cerca de 714 milhões de toneladas de gases por ano.

5.2 – O Ácido cítrico e sua utilização nas indústrias de alimentos e farmacêutica

O acido cítrico é largamente utilizado nas indústrias de alimentos e farmacêuticas. Cerca de 70% da produção são utilizados pela indústria de alimentos e bebidas; 12% pela indústria farmacêutica e 18% por outras indústrias (http://www.unicamp.br/fea/lsfm/cursos/producaoacidocitrico). Na indústria de alimentos, usa-se ácido cítrico em larga escala como acidulante por apresentar sabor agrádavel, baixíssima toxicidade e alta solubilidade. Além disso, esse ácido tem capacidade de complexação com metais pesados como o ferro e o cobre. Essa propriedade tem conduzido a crescente utilização como estabilizante de óleos e gorduras para reduzir a sua oxidação catalisada por esses metais.

Também, essa propriedade aliada ao baixo grau de corrosividade a certos metais, tem permitido seu uso na limpeza de caldeiras e instalações especiais.

Na indústria farmacêutica, o ácido cítrico é usado como estabilizante de ácido ascórbico por causa de sua ação quelante. Nos anti-ácidos e analgésicos efervescentes, o ácido cítrico é usado juntamente com carbonatos e bicarbonatos para gerar CO₂.

Sais de ácido cítrico, como citrato trissódico e citrato tripotássico, são usados na medicina para evitar a coagulação do sangue e na indústria alimentícia como emulsificante para fabricação de certos produtos como o queijo.

Ésteres de ácido cítrico, como trietil, tributil e acetildibutil, são usados como plastificantes não tóxicos nas películas plásticas de embalagens de alimentos.

Na prática, o ácido cítrico é produzido a partir de carboidrato purificado (sacarose) ou da fonte de carboidrato bruto, de preço mais conveniente, como melaço de cana de açúcar, melaço de beterraba, sacarose bruta, caldo de cana e hidrolisado de amido (Yokoya, 1992).

A produção de ácido cítrico é obtida via processos de macro-fermentação. No Brasil tem sido utilizado o caldo de cana-de-açúcar como substrato disponível em grande escala.

42

O emprego de novos processos de separação do acido cítrico a partir do meio fermentativo é um problema industrial atual uma vez que o processo convencional de separação possui baixa eficiência. Uma das alternativas propostas na literatura (Lintomen *et al.*, 2001) é o emprego da extração líquido-líquido. Para que o processo de extração líquido-líquido seja eficiente, é necessário o conhecimento de dados termodinâmicos de equilíbrio entre as fases presentes nos sistemas.

5.3 – Equilíbrio de Fases de Misturas Complexas

Como os compostos de óleos vegetais são formados por muitos componentes, a determinação e o cálculo das propriedades termodinâmicas e do equilíbrio de fases nesses casos são bastante complicados. Dessa forma, faz-se necessário o uso de métodos os mais rigorosos possíveis para o cálculo do equilíbrio de fases dessas misturas.

Neste trabalho, as técnicas descritas nos capítulos anteriores serão utilizadas para o estudo do equilíbrio de fases em misturas de óleos vegetais e de ácido cítrico. As propriedades termodinâmicas serão avaliadas por meio dos modelos NRTL e UNIQUAC. E será utilizado o conceito de pseudo-componentes no modelo termodinâmico.

Os Óleos vegetais podem ser considerados pseudo-componentes porque seus componentes constituintes possuem propriedades físicas e químicas similares.

Para uma mistura de composição global conhecida, em determinada temperatura e pressão, os cálculos de equilíbrio líquido-líquido basicamente consistem em saber se haverá ou não formação de duas fases, e se houver, quais as composições de cada uma das fases em equilíbrio.

A primeira questão é satisfeita se, com a formação de duas fases, observar-se uma diminuição da energia livre de Gibbs da mistura, e a segunda, através da solução das

equações impostas pelas condições de equilíbrio. Obviamente, a resposta à segunda satisfaz a primeira.

A solução destes problemas, entretanto, requer modelos que descrevam a energia de Gibbs em função da composição, da temperatura e da pressão. Estes modelos, por sua vez, apresentam um conjunto de parâmetros que são normalmente obtidos através de informações experimentais. Desse modo, adicionalmente é necessária uma metodologia para a correlação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS

Neste trabalho, foram criados e desenvolvidos os programas SIMAN-NRTL e SIMAN-UNIQUAC utilizando a técnica de otimização SA para determinação do mínimo global da energia livre de Gibbs e os modelos termodinâmicos para cálculo dos coeficientes de atividade NRTL e UNIQUAC, respectivamente. A metodologia proposta foi utilizada para o cálculo do ELL (Equilíbrio Líquido-Líquido) em sistemas multicomponentes contendo ácidos graxos, sistemas contendo ácido cítrico e sistemas contendo misturas complexas. Além disso, compararam-se os resultados obtidos com duas metodologias de características determinísticas (Newton-Raphson e Análise Intervalar).

6.1 - Estudo de Caso 1 - Ácidos Graxos

A aquisição dos dados experimentais de equilíbrio, utilizados para a comparação com os resultados computacionais obtidos neste trabalho, foi feita por Batista *et al.* (1999) em uma célula de equilíbrio onde os componentes são colocados em contato (mistura global); após agitação e repouso, as fases se separam e são retiradas amostras das mesmas com o auxílio de seringas. Em seguida, as amostras (fase álcool e fase óleo) são submetidas a análise para caracterização e quantificação.

Os parâmetros termodinâmicos dos modelos NRTL e UNIQUAC de cada par das misturas foram obtidos por Batista *et al.* (1999) usando o procedimento desenvolvido por Stragevitch & d'Avila (1997). Tal metodologia foi o método da Máxima Verossimilhança.

O método de Newton-Raphson foi empregado na resolução do sistema de equações gerado pela formulação gama na formulação do ELL. Portanto, trata-se de uma metodologia determinística para o cálculo do equilíbrio de fases líquido-líquido.

A seguir serão apresentados os resultados dos cálculos de separação de fases empregando a metodologia proposta para os diversos sistemas multicomponentes e multifásicos contendo os óleos vegetais comparados aos dados experimentais dos mesmos sistemas obtidos por Batista et al. (1999).

<u>Sistema Ternário</u>: Óleo de Canola Refinado (1) + Ácido Oléico Comercial (2) + *Metanol*(3)

Com os dados de composição global da mistura (Tabela 6.1-3), os parâmetros estruturais (Tabela 6.1-1) e os parâmetros termodinâmicos (Tabela 6.1-2) obtidos por Batista *et al.* (1999), o cálculo de equilíbrio de fases foi realizado pela minimização da energia livre de Gibbs com o algoritmo *simulated annealing*. Os resultados gerados pelos algoritmos para as várias misturas de entrada do sistema são apresentados nas Tabelas 6.1-3 e 6.1-4 (em termos mássicos) para comparação (Tabela 6.1-5) com os valores experimentais obtidos por Batista *et* (1999).

Foi empregado o desvio médio dado pela equação para comparar o desempenho da metodologia proposta em correlacionar os valores experimentais obtidos por Batista *et* (1999).

$$\Delta \overline{W} = 100 \frac{\sqrt{\sum_{n=1}^{N} \sum_{i=1}^{C} \left[\left(w_{i,n}^{I, \exp.} - w_{i,n}^{I, calc.} \right)^{2} + \left(w_{i,n}^{II, \exp.} - w_{i,n}^{II, calc.} \right)^{2} \right]}{2NC}$$
(47)

sendo que w é a fração mássica, N é o número total de *linhas de amarração (LA)*, C é o número total de componentes, I e II são as fases presentes ao sistemas, cal. e exp, são as frações mássicas calculas e experimentais, respectivamente.

Componente i	M(g/mol)	r _i	$\mathbf{q}_{\mathbf{i}}$
Óleo de Canola Refinado (1)	876,63	38,582411	31,259888
Ácido Oléico Comercial (2)	278,21	12,274480	10,426074
Metanol (3)	32,01	1,898624	2,045312

Tabela 6.1-1: Massa molar dos componentes e parâmetros estruturais do modelo UNIQUAC:

Tabela 6.1-2: Parâmetros binários dos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema ternário a 293,15K:

par	Par	âmetros NRTL		Parâmetros UNIQUAC			
Ij	$ au_{ij}$	$ au_{\mathrm{ji}}$	$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$	$ au_{ij}$	$ au_{\mathrm{ji}}$		
12	-228,13	-85,43	0,2	276,88	-224,89		
13	-427,02	2549,60	0,2	390,73	-62,55		
23	-1176,80	2237,40	0,2	132,91	-62,70		

Tabela 6.1-3: Comparação entre os dados experimentais de ELL para o sistema (1) Óleo de Canola Refinado, (2) Ácido Oléico, (3) Metanol obtidos por Batista *et al.* (1999) para as temperaturas de 293 K e 303 K e o resultados obtidos usando o programa SIMAN-NRTL.

LA-Nº.	Alimentação	Fas	e I	Fase	e II	Fase I	Fase II
T=293 K		w ^{calc.}	W ^{exp.}	W ^{calc.}	W ^{exp.}	$(w^{exp.}-w^{calc.})^2$	$(w^{exp.}-w^{calc.})^2$
]	L A-1						
1	0,0321	0,0145	0,0051	0,9605	0,9497	8,80E-05	1,17E-04
2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00E+00	0,00E+00
3	0,9679	0,9855	0,9949	0,0395	0,0503	8,80E-05	1,17E-04
]	LA-2						
1	0,0301	0,0172	0,0088	0,8816	0,8768	6,99E-05	2,35E-05
2	0,0104	0,0436	0,0457	0,0531	0,0508	4,55E-06	5,36E-06
3	0,9595	0,9393	0,9455	0,0652	0,0724	3,88E-05	5,13E-05
]	LA-3						
1	0,0270	0,0197	0,0128	0,8037	0,8027	4,81E-05	1,03E-06
2	0,0202	0,0859	0,0864	0,1028	0,1039	2,52E-07	1,21E-06
3	0,9528	0,8944	0,9008	0,0935	0,0934	4,14E-05	6,55E-09
]	L A-4						
1	0,0237	0,0409	0,0474	0,6381	0,6382	4,19E-05	3,32E-09
2	0,0431	0,1853	0,1882	0,1980	0,1960	8,40E-06	3,83E-06
3	0,9331	0,7738	0,7644	0,1639	0,1658	8,78E-05	3,61E-06
]	LA-5						
1	0,0198	0,0610	0,0617	0,5641	0,5524	5,46E-07	1,38E-04
2	0,0521	0,2354	0,2300	0,2356	0,2484	2,90E-05	1,63E-04
3	0,9281	0,7037	0,7083	0,2002	0,1991	2,16E-05	1,31E-06
				Σ		5,68E-04	6,25E-04
				$\Delta \overline{W}$ (%)		0,12	

Continuação da Tabela 6.1-3: Comparação entre os dados experimentais de ELL para o
sistema (1) Óleo de Canola Refinado, (2) Ácido Oléico, (3) Metanol obtidos por Batista et
al. (1999) para as temperaturas de 293 K e 303 K e o resultados obtidos usando o programa
SIMAN-NRTL.

LA-Nº.	Alimentação	Fas	se I	Fase	II	Fase I	Fase II
T=303 K		w ^{calc.}	W ^{exp.}	W ^{calc.}	W ^{exp.}	$(w^{exp.}-w^{calc.})^2$	$(w^{exp.}-w^{calc.})^2$
LA-1							
1	0,0319	0,0173	0,0062	0,9622	0,9402	1,23E-04	4,83E-04
2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00E+00	0,00E+00
3	0,9681	0,9827	0,9938	0,0378	0,0598	1,23E-04	4,83E-04
LA-2							
1	0,0294	0,0199	0,0066	0,9125	0,8980	1,76E-04	2,11E-04
2	0,0066	0,0288	0,0278	0,0343	0,0351	1,05E-06	6,27E-07
3	0,9639	0,9513	0,9656	0,0532	0,0670	2,04E-04	1,92E-04
LA-3							
1	0,0284	0,0225	0,0104	0,8683	0,8534	1,46E-04	2,23E-04
2	0,0125	0,0544	0,0533	0,0639	0,0635	1,19E-06	1,61E-07
3	0,9591	0,9231	0,9363	0,0678	0,0831	1,73E-04	2,35E-04
LA-4							
1	0,0309	0,0254	0,0187	0,8152	0,7959	4,52E-05	3,72E-04
2	0,0211	0,0870	0,0882	0,0983	0,0956	1,54E-06	7,34E-06
3	0,9480	0,8876	0,8931	0,0865	0,1085	3,01E-05	4,84E-04
LA-5							
1	0,0288	0,0307	0,0241	0,7536	0,7316	4,32E-05	4,82E-04
2	0,0298	0,1239	0,1226	0,1364	0,1374	1,66E-06	9,81E-07
3	0,9414	0,8454	0,8533	0,1100	0,1310	6,18E-05	4,40E-04
				Σ		1,13E-03	3,62E-03
				$\Delta \overline{W}$ (%)		0,23	

LA- Nº.	Alimentação	Fas	se I	Fase	II	Fase I	Fase II
T=293 K		w ^{calc.}	W ^{exp.}	W ^{calc.}	W ^{exp.}	$(w^{exp.}-w^{calc.})^2$	$(w^{exp.}-w^{calc.})^2$
LA-1							
1	0,0321	0,0117	0,0051	0,9534	0,9497	4,36E-05	1,40E-05
2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00E+00	0,00E+00
3	0,9679	0,9883	0,9949	0,0466	0,0503	4,36E-05	1,40E-05
LA-2		_					
1	0,0301	0,0144	0,0088	0,8778	0,8768	3,14E-05	9,82E-07
2	0,0104	0,0412	0,0457	0,0555	0,0508	2,07E-05	2,23E-05
3	0,9595	0,9444	0,9455	0,0667	0,0724	1,12E-06	3,27E-05
LA-3							
1	0,0270	0,0197	0,0128	0,8042	0,8027	4,80E-05	2,13E-06
2	0,0202	0,0832	0,0864	0,1058	0,1039	1,04E-05	3,50E-06
3	0,9528	0,8971	0,9008	0,0901	0,0934	1,37E-05	1,11E-05
LA-4		_					
1	0,0237	0,0432	0,0474	0,6424	0,6382	1,77E-05	1,79E-05
2	0,0431	0,1808	0,1882	0,2030	0,1960	5,49E-05	4,84E-05
3	0,9331	0,7760	0,7644	0,1546	0,1658	1,35E-04	1,25E-04
LA-5		_					
1	0,0198	0,0613	0,0617	0,5604	0,5524	1,74E-07	6,36E-05
2	0,0521	0,2277	0,2300	0,2453	0,2484	5,24E-06	9,63E-06
3	0,9281	0,7110	0,7083	0,1943	0,1991	7,32E-06	2,28E-05
				Σ		4,33E-04	3,88E-04
				$\Delta \overline{W}$ (%)		0,10	

Tabela 6.1-4: Comparação entre os dados experimentais de ELL para o sistema (1) Óleo de Canola Refinado, (2) Ácido Oléico, (3) Metanol obtidos por Batista *et al.* (1999) para as temperaturas de 298 K e 303 K e o resultados obtidos usando o modelo UNIQUAC.

Continuação da Tabela 6.1-4: Comparação entre os dados experimentais de ELL para o sistema (1) Óleo de Canola Refinado, (2) Ácido Oléico, (3) Metanol obtidos por Batista *et al.* (1999) para as temperaturas de 298 K e 303 K e o resultados obtidos usando o modelo UNIQUAC.

LA-N ^{0.}	Alimentação	Fa	se I	Fase	Π	Fase I	Fase II
T=303 K		w ^{calc.}	W ^{exp.}	W ^{calc.}	W ^{exp.}	$(w^{exp.}-w^{calc.})^2$	$(w^{exp.}-w^{calc.})^2$
LA-1							
1	0,0319	0,0118	0,0062	0,9482	0,9402	3,09E-05	6,47E-05
2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00E+00	0,00E+00
3	0,9681	0,9882	0,9938	0,0518	0,0598	3,09E-05	6,47E-05
LA-2							
1	0,0294	0,0144	0,0066	0,9010	0,8980	6,16E-05	8,77E-06
2	0,0066	0,0284	0,0278	0,0346	0,0351	3,98E-07	2,23E-07
3	0,9639	0,9571	0,9656	0,0644	0,0670	7,19E-05	6,71E-06
LA-3							
1	0,0284	0,0171	0,0104	0,8594	0,8534	4,53E-05	3,58E-05
2	0,0125	0,0544	0,0533	0,0638	0,0635	1,12E-06	7,21E-08
3	0,9591	0,9285	0,9363	0,0768	0,0831	6,07E-05	3,91E-05
LA-4		_					
1	0,0309	0,0229	0,0187	0,8072	0,7959	1,78E-05	1,28E-04
2	0,0211	0,0864	0,0882	0,0987	0,0956	3,40E-06	9,76E-06
3	0,9480	0,8907	0,8931	0,0941	0,1085	5,63E-06	2,08E-04
LA-5							
1	0,0288	0,0309	0,0241	0,7479	0,7316	4,64E-05	2,65E-04
2	0,0298	0,1240	0,1226	0,1362	0,1374	1,88E-06	1,36E-06
3	0,9414	0,8451	0,8533	0,1159	0,1310	6,70E-05	2,28E-04
				Σ		4,45E-04	1,06E-03
				$\Delta \ \overline{W}$ (%)		0,13	

Tabela 6.1-5. Comparação entre os desvios médios obtidos pela metodologia proposta e os apresentados por Batista *et al.* (1999) utilizando os mesmos parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC.

	$\Delta \ \overline{W}$ (%)				
Sistama	Este 7	rabalho	Batista <i>et al</i> . (1999)		
Sistema	NRTL	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC	
Óleo de Canola/Ácido Oleico/	0,12	0,10	0,53	0,55	
Óleo de Canola/Ácido Oleico/	0.00	0.10	0.00	0.25	
Metanol, 30 °C	0,23	0,13	0,38	0,25	

Os tempos de execução, em um computador Pentium III, 1.60 GHz e 960 MB de RAM, dos algoritmos para este caso foram entre 50 a 60 segundos.

6.2 - Estudo de Caso 2 - Ácido Cítrico

Os dados experimentais de equilíbrio utilizados neste caso para a comparação com os resultados computacionais empregando a metodologia proposta foram obtidos por Lintomen *et al.* (2001), empregando a mesma metodologia experimental do caso anterior, composta de célula de equilíbrio com amostragem nas fases presentes no sistema investigado descrita no caso anterior. No entanto, para este caso foi testado apenas o modelo NRTL, uma vez que os modelos termodinâmicos empregados, NRTL e UNIQUAC, possuem desempenho semelhante para os sistemas propostos. Além disso, o objetivo deste trabalho não é comparar o desempenho dos modelos termodinâmicos, mas propor uma formulação termodinâmica flexível e robusta para solução de problemas de equilíbrio de fases para sistemas multicomponente e multifásicos contendo fases líquidas.

Os parâmetros termodinâmicos do modelo NRTL (Tabela 6.2-1) de cada par de componentes das misturas foram obtidos por Lintomen *et al.* (2001), usando o procedimento desenvolvido por Stragevitch & d'Avila (1997).

A seguir serão apresentados os resultados dos cálculos de separação de fases empregando a metodologia proposta para os diversos sistemas multicomponentes e multifásicos contendo o ácido cítrico cujos dados foram obtidos por Lintomen *et al.* (2001).

Com os dados de composição global da mistura e os parâmetros termodinâmicos da literatura foi realizado o cálculo de equilíbrio de fases pela minimização da energia livre de Gibbs com o algoritmo *Simulated Annealing* para o modelo termodinâmico de coeficiente de atividade NRTL. Os resultados gerados pelos algoritmos para as várias misturas de entrada do sistema são apresentados nas Tabelas 6.2-2 e 6.2-3 (em termos mássicos) para comparação com os valores experimentais obtidos por Lintomen *et al.*

(2001). Foi empregado o desvio médio, dado pela Equação 47, para comparar o desempenho da metodologia proposta com a metodologia determinística de Newton-Raphson aplicada por Lintomen e colaboradores. Ambas as metodologias empregaram os mesmos parâmetros do modelo NRTL. Os resultados apresentados na Tabela 6.2-4 sugerem a robustez da metodologia proposta, uma vez que se trata de sistemas multicomponentes em ELL reconhecidamente de difícil modelagem termodinâmica.

Par	Parâmetros NRTL				
ij	A _{ij}	A _{ji}	$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$		
12	294,85	4100,2	0,377		
13	886,48	156,5	0,470		
14	1653,4	-349,87	0,200		
15	1653,4	4,2485	0,470		
23	-404,94	2216,5	0,204		
24	7,5967	3367,6	0,202		
25	122,72	2022,0	0,470		
35	6000,0	-1190,4	0,394		
45	147,60	-1410,7	0,200		

Tabela 6.2-1: Parâmetros binários do modelo NRTL para os componentes (1) água, (2) ácido cítrico, (3) 2-butanol, (4) 1-butanol e (5) tricaprilina a 298K

LA-Nº.	Alimentação	Fas	se I	Fase II		Fase I	Fase II
		w ^{calc.}	w ^{exp.}	w ^{calc.}	w ^{exp.}	$(w^{exp.}-w^{calc.})^2$	$(w^{exp.}-w^{calc.})^2$
LA- 1							
1	0,4745	0,9380	0,9347	0,0040	0,1763	1,11 x10 ⁻⁵	$2,97 \text{ x} 10^{-2}$
2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3	0,4778	0,0620	0,0653	0,9794	0,7460	1,11 x10 ⁻⁵	5,45 x10 ⁻²
4	0,0477	0,0000	0,0000	0,0166	0,0777	0,0000	$3,73 \text{ x}10^{-3}$
LA- 2							
1	0,4718	0,9187	0,9169	0,0041	0,1720	3,28 x10 ⁻⁶	$2,82 \text{ x} 10^{-2}$
2	0,0101	0,0197	0,0169	0,0000	0,0051	$7,62 \text{ x}10^{-6}$	$2,60 \text{ x} 10^{-5}$
3	0,4711	0,0616	0,0165	0,9834	0,7424	$2,04 \text{ x} 10^{-3}$	5,81 x10 ⁻²
4	0,0470	0,0000	0,0660	0,0168	0,0805	$4,36 \text{ x}10^{-3}$	$4,06 \text{ x} 10^{-3}$
LA- 3							
1	0,4682	0,8997	0,9010	0,0041	0,1753	1,71 x10 ⁻⁶	$2,93 \times 10^{-2}$
2	0,0203	0,0395	0,0330	0,0000	0,0106	$4,27 \times 10^{-5}$	1.12×10^{-4}
3	0,4631	0,0608	0,0651	0,9843	0,7323	1.87×10^{-5}	6.35×10^{-2}
4	0,0484	0,0000	0,0009	0,0174	0,0818	$8,10 \times 10^{-7}$	$4,15 \times 10^{-3}$
LA- 4	,	,	,		*	,	· · · · ·
1	0,4662	0,8831	0,8838	0,0041	0,1808	$4,63 \times 10^{-7}$	$3,12 \times 10^{-2}$
2	0,0301	0,0568	0,0485	0,0000	0,0149	6,88 x10 ⁻⁵	$2,22 \text{ x}10^{-4}$
3	0,4584	0,0601	0,0651	0,9849	0,6394	$2,52 \text{ x} 10^{-5}$	1,19E-01
4	0,0453	0,0000	0,0026	0,0167	0,1649	6,76 x10 ⁻⁶	$2,20 \text{ x} 10^{-2}$
LA- 5							
1	0,4595	0,8647	0,8696	0,0041	0,1773	2,37 x10 ⁻⁵	$3,00 ext{ x10}^{-2}$
2	0,0400	0,0760	0,0644	0,0000	0,0213	1,34E-04	$4,54 \text{ x}10^{-4}$
3	0,4532	0,0593	0,0640	0,9790	0,7195	2,21 x10 ⁻⁵	$6,73 ext{ x10}^{-2}$
4	0,0473	0,0000	0,0020	0,0169	0,0819	$4,00 \text{ x}10^{-6}$	$4,22 \text{ x} 10^{-3}$
LA- 6							
1	0,4294	0,7635	0,7760	0,0039	0,1884	$1,55 \text{ x}10^{-4}$	$3,40 \times 10^{-2}$
2	0,1006	0,1804	0,1601	0,0000	0,0494	$4,13 \text{ x}10^{-4}$	$2,44 \text{ x} 10^{-3}$
3	0,4184	0,0561	0,0627	0,9758	0,6628	$4,42 \times 10^{-5}$	9,80 $\times 10^{-2}$
4	0,0516	0,0000	0,0012	0,0203	0,0994	1,44 x10 ⁻⁶	$6,26 ext{ x10}^{-3}$
LA- 7							
1	0,4039	0,6841	0,6951	0,0039	0,1727	$1,21 \times 10^{-4}$	$2,85 \times 10^{-2}$
2	0,1534	0,2622	0,2334	0,0000	0,0746	$8,32 \times 10^{-4}$	$5,57 \text{ x}10^{-3}$
3	0,3946	0,0536	0,0618	0,9755	0,6461	6,65 x10 ⁻⁵	$1,09 \times 10^{-1}$
4	0,0481	0,0000	0,0097	0,0206	0,1066	9,41 x10 ⁻⁵	$7,40 \times 10^{-3}$
				Σ	E	$8,50 \times 10^{-3}$	$8,41 \times 10^{-1}$
				$\Delta \overline{W}$	(%)	1,65	

Tabela 6.2-2. Comparação entre os dados experimentais de ELL para o sistema quaternário (1) Água, (2) Ácido Cítrico, (3) 1-Butanol, (4) 5% Tricaprilina obtidos por Lintomen *et al.* (2001) para a temperatura de 298 K e os resultados obtidos usando o modelo NRTL.

$LA - N^{0.}$	Alimentação	Fas	e I	Fase II		Fase I	Fase II
		w ^{calc.}	w ^{exp.}	w ^{calc.}	w ^{exp.}	$(w^{exp.}-w^{calc.})^2$	$(w^{exp.}-w^{calc.})^2$
LA- 1						· · · · ·	\$\$
1	0,4468	0,8384	0,8339	0,2143	0,1759	$2,02 \times 10^{-5}$	1,47 x10 ⁻³
2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3	0,4547	0,1616	0,1647	0,7632	0,6604	9,59 x10 ⁻⁶	$1,06 \times 10^{-2}$
4	0,0985	0,0000	0,0014	0,0303	0,1637	1,96 x10 ⁻⁶	$1,78 \text{ x} 10^{-2}$
LA- 2							
1	0,4440	0,8190	0,8173	0,2102	0,1940	3,04 x10 ⁻⁶	$2,63 \times 10^{-4}$
2	0,0099	0,0156	0,0163	0,0080	0,0056	4,61X107	$5,67 \times 10^{-6}$
3	0,4448	0,1653	0,1653	0,7499	0,6233	1,19X109	$1,60 \times 10^{-2}$
4	0,1013	0,0000	0,0011	0,0319	0,1771	1,21 x10 ⁻⁶	$2,11 \text{ x} 10^{-2}$
LA- 3							
1	0,4443	0,7972	0,7994	0,2163	0,1758	4,92 x10 ⁻⁶	$1,64 \times 10^{-3}$
2	0,0201	0,0308	0,0318	0,0153	0,0108	1,09 x10 ⁻⁶	$2,05 \times 10^{-5}$
3	0,4378	0,1721	0,1678	0,7375	0,6405	$1,81 \times 10^{-5}$	$9,40 \times 10^{-3}$
4	0,0978	0,0000	0,0010	0,0309	0,1729	$1,00 \text{ x} 10^{-6}$	$2,02 \times 10^{-2}$
LA- 4						-	2
1	0,4361	0,7755	0,7831	0,2176	0,1826	5,81 x10 ⁻⁵	$1,23 \times 10^{-3}$
2	0,0296	0,0464	0,0468	0,0208	0,0150	1,71X107	$3,32 \times 10^{-5}$
3	0,4357	0,1781	0,1683	0,7301	0,6534	9,67 x10 ⁻⁵	$5,88 \times 10^{-3}$
4	0,0986	0,0000	0,0018	0,0315	0,1490	$3,24 \times 10^{-6}$	$1,38 \times 10^{-2}$
LA- 5						5	2
1	0,4388	0,7572	0,7605	0,2143	0,1702	$1,11 \times 10^{-5}$	$1,94 \times 10^{-5}$
2	0,0415	0,0651	0,0639	0,0275	0,0201	$1,44 \times 10^{-6}$	$5,55 \times 10^{-3}$
3	0,4200	0,1777	0,1727	0,7253	0,6229	$2,53 \times 10^{-5}$	$1,05 \times 10^{-2}$
4	0,0997	0,0000	0,0029	0,0329	0,1868	8,41 x10 ⁻⁰	$2,37 \text{ x}10^{-2}$
LA- 6	0.0064					1 2 1 2 4	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •
1	0,3961	0,5821	0,5938	0,2087	0,1529	$1,37 \times 10^{-5}$	$3,12 \times 10^{-4}$
2	0,1256	0,1852	0,1769	0,0698	0,0540	$6,88 \times 10^{-4}$	$2,49 \times 10^{-2}$
3	0,3828	0,2327	0,2204	0,6820	0,5588	$1,52 \times 10^{-5}$	$1,52 \times 10^{-2}$
4	0,0955	0,0000	0,0089	0,0395	0,2343	7,92 x10 ⁻⁵	3,79 x10 -
LA- 7	0.2072	0 5750	0.5(10	0 1001	0 1240	1.20 10-4	4 12 10-3
1	0,3873	0,5/58	0,5640	0,1991	0,1348	$1,38 \times 10^{-5}$	$4,13 \times 10^{-4}$
2	0,1495	0,2109	0,2009	0,0740	0,0547	$9,93 \times 10^{-4}$	$3,74 \times 10^{-2}$
3	0,3041	0,2152	0,2308	0,0817	0,3321	$3,10 \times 10^{-5}$	$2,24 \times 10^{-2}$
4	0,0991	0,0002	0,0043	0,0432	0,2784	$1,70 \times 10^{-3}$	$3,44 \times 10$
				2	2	1,2/X X10 [°]	2,93 x10 ⁻
				$\Delta \overline{W}$	(%)	0,97	,

Tabela 6.2-3. Comparação entre os dados experimentais de ELL para o sistema quaternário (1) Água, (2) Ácido Cítrico, (3) 2-Butanol, (4) 10% Tricaprilina obtidos por Lintomen *et al.* (2001) para a temperatura de 298 K e os resultados obtidos usando o modelo NRTL.

Tabela 6.2-4. Comparação entre os desvios médios obtidos pela metodologia proposta e os calculados por apresentado por Lintomen *et al.* (2001) utilizando os mesmos parâmetros do modelo NRTL.

Sistemas	$\Delta^{ \overline{W} }$ (%)			
	Este trabalho	Lintomen <i>et al.</i> (2001)		
água +ácido cítrico + 2-butanol	0,23	0,83		
água +ácido cítrico + 1-butanol	0,75	0,53		
água +ácido cítrico + 2-butanol + 5% tricaprinila	0,51	1,25		
água +ácido cítrico + 1-butanol + 5% tricaprinila	1,65	0,74		
água +ácido cítrico + 2-butanol + 10% tricaprinila	0,97	0,97		

Embora os três primeiros sistemas da Tabela 6.2-4 também tenham sido estudados, não foram apresentados os valores individuais calculados e os dados experimentais da literatura, somente os resultados comparativos dos desvios médios.

Os tempos de execução dos algoritmos para este caso, no mesmo computador citado anteriormente, também variaram entre 50 a 60 segundos.

6.3 - Estudo de Caso 3 - Plano Tangente

O teste diferencial de estabilidade é aplicado através da minimização de uma função objetivo que representa o critério de Gibbs do plano tangente. São analisadas alternativas de otimização desta função objetivo, assim como opções de estimativas iniciais. No caso de instabilidade de uma solução, o teste diferencial de estabilidade de fases gera automaticamente estimativas iniciais da composição para o cálculo do sistema acrescido de uma fase.

O método intervalo de Newton em conjunto com a bissecção generalizada (IN/GB), como implementado no programa INTBIS de Kearfott e Novoa (1990), forma uma poderosa técnica capaz de garantir, com certeza matemática e computacional, o ótimo global de uma função não-linear ou achar todas as raízes do sistema de equações não-lineares, contando apenas com limites superiores e inferiores para todas as variáveis.

O objetivo deste estudo de caso é verificar o desempenho do método proposto em relação ao método intervalo de Newton utilizado no trabalho publicado por Gecegormez & Demirel (2005). Esses autores utilizaram o método intervalo de Newton aplicado ao plano tangente para a determinação do número de fases do sistema e para gerar estimativas iniciais para o cálculo do equilíbrio de fases. Foram testadas várias misturas complexas em equilíbrio líquido-líquido a partir de dados experimentais obtidos na literatura e outros gerados artificialmente. Os sistemas em ELL testados foram:

- 1. (1) água + (2) ácido cítrico a 25° C e 1 atm;
- 2. (1) ácido cítrico + (2) 1-butanol a 25° C e 1 atm;
- 3. (1) ácido cítrico + (2) 2-butanol a 25° C e 1 atm;
- 4. (1) água + (2) 1,4-dicianobutano a 25° C e 1 atm;
- 5. (1) água + (2) butanonitrilo a 25° C e 1 atm;
- 6. (1) água + (2) benzenonitrilo a 25° C e 1 atm;
- 7. (1) água + (2) ácido cítrico + (3) 2-butanol a 25° C e 1 atm;
Os sistemas ELL de 1 a 6, utilizados por Gecegormez & Demirel (2005), são dados artificiais gerados a partir de parâmetros binários do modelo NRTL calculados de dados experimentais em ELL de sistemas ternários. Este tipo de metodologia de geração de dados artificiais não é recomendado de acordo com Poling *et al.* (2000) uma vez que os parâmetros do modelo NRTL não são válidos para toda a faixa de composição e de temperatura. Na Tabela 6.3.-1 encontram-se os parâmetros termodinâmicos do modelo NRTL de cada par das misturas, os quais foram obtidos por Gecegormez & Demirel (2005).

Sistamas								
Sistemas	τ_{12}	τ_{21}	τ_{13}	τ_{31}	τ_{23}	τ_{32}	$\alpha_{12} = \alpha_{21}$	$a_{13} = a_{31}$
(1) água + (2) ácido cítrico	294,85	4100,20					0,377	
(1) ácido cítrico + (2) 1-butanol	7,60	3367,60					0,203	
(1) ácido cítrico + (2) 2-butanol	-404,94	2216,50					0,204	
(1) água + (2) 1,4-dicianobutano	1392,59	206,28					0,300	
(1) água + (2) butanonitrilo	1461,27	548,47					0,300	
(1) água + (2) benzenonitrilo	2003,49	826,20					0,300	
(1) água + (2) ácido cítrico + (3) 2-butanol	294,85	4100,2	886,48	156,5	-404,94	2216,50	0,377	0,47

Tabela 6.3-1: Parâmetros binários do modelo NRTL para os sistemas testados em ELL.

Nas Tabelas 6.3-2 a 6.3-8 encontram-se as comparações entre os resultados calculados usando a metodologia proposta por este trabalho e a metodologia de Gecegormez & Demirel (2005) para sistemas contidos na Tabela 6.3-1.

Pode-se observar algumas discordâncias entre as duas metodologias em relação ao número de fases detectado. Gecegormez & Demirel (2005) calcularam a distância do plano tangente representada pelo símbolo D e os pontos estacionários representados pela coluna Raízes. Quando D <0 significa que a fase testada é instável. Os pontos estacionários podem ser utilizados como estimativa inicial para o cálculo do equilíbrio de fases.

A maioria dos sistemas artificiais proposta pelos autores foi obtida a partir de parâmetros termodinâmicos binários do modelo NRTL calculados a partir de dados experimentais de sistemas ternários. Essa estratégia não é recomendada, pois pode gerar dados sem significado físico.

No entanto, para o sistema (1) água – (2) ácido cítrico – (3) 2-butanol a comparação é possível e os resultados apresentados por Gecegormez & Demirel não são verídicos.

		Este trab	alho	Gecegormez & Demirel (2005)			
Alimentação	NF	x ^I	x ^{II}	D	Raízes		
$(0.05 \cdot 0.95)$	2	0.0510	0.0000	9,4569x10 ⁻³	$(1,0335 \times 10^{-2};0,9897)$		
(0,05,0,75)	2	0,0510	0,0000	0,0000	(0,5000;0,95000)		
(0, 10, 0, 00)	1	0 1000	0 1000	$4,7783 \times 10^{-2}$	$(7,1546 \times 10^{-3}; 0,9929)$		
(0,10,0,90)	1	0,1000	0,1000	0,00000	(0,1000;0,9000)		
(0, 20, 0, 70)	1	0.2000	0,7000	9,3235x10 ⁻²	$(5,9859 \times 10^{-3};0,9940)$		
(0, 30, 0, 70)	1	0,3000		0,00000	(0,15000;0,85000)		
(0.50.0.50)	1	0.5000	0.5000	0,2413	$(4,5635 \times 10^{-3};0,9954)$		
(0,30;0,30)	1	0,3000	0,3000	0,0000	(0,3000;0,70000)		
				0,4525	$(5,4x10^{-7};0,9999)$		
(0,75;0,25)	1	0,7500	0,7500	0,4612	$(3,7541 \times 10^{-3};0,99963)$		
				0,0000	(0,5000;0,5000)		

Tabela 6.3-2: Sistema (1) água + (2) ácido cítrico a 25°C e 1 atm.

Tabela 6.3-3: Sistema (1) ácido cítrico + (2) 1-butanol a 25°C e 1 atm.

		Este traba	lho	Gecegormez & Demirel (2005)			
Alimentação	NF	x ^I	x ^{II}	D	Raízes		
				$-8,2724 \times 10^{-2}$	$(7,6637 \times 10^{-5};0,9999)$		
(0,05;0,95)	2	0,0000	0,6445	0,000	(0,05;0,95)		
				-1,9587	$(0,9516;4,8386x10^{-2})$		
				-0,2079	$(1,3061 \times 10^{-5}; 0,9999)$		
(0,10;0,90)	2	0,0000	0,6445	0,000	(0,10;0,90)		
				-0,5434	(0,7585;0,2415)		
				-0,2544	$(5,2080 \times 10^{-6};0,9999)$		
(0,50;0,50)	2	0,0000	0,6445	$7,1332 \times 10^{-2}$	(0,1697;0,8303)		
				0,0000	(0,50;0,50)		
				$1,2754 \times 10^{-2}$	$(8,2660 \times 10^{-6};0,9999)$		
(0,65;0,35)	1	0,6500	0,6500	0,2717	(0,1253;0,8747)		
				0,0000	(0,65;0,35)		
				0,3041	$(1,25\overline{28}\times10^{-5};0,9999)$		
(0,75;0,25)	1	0,7500	0,7500	0,5162	(0,1019;0,8981)		
				0,0000	(0,75;0,25)		

	F	Este trab	oalho	Gecegormez & Demirel (2005)			
Alimentação	NF	x ^I	x ^{II}	D	Raízes		
				-9,6957x10 ⁻³	$(7,0315 \times 10^{-3};0,9930)$		
(0,05;0,95)	2	0,0018	0,4806	0,000	(0,05;0,95)		
				-0,6614	(0,7096;0,2904)		
				-5,9344x10 ⁻²	$(2,6555 \times 10^{-3};0,9973)$		
(0,10;0,90)	2	0,0018	0,4806	0,000	(0,10;0,90)		
				-0,2535	(0,5705;0,4295)		
				-0,1147	$(1,5716 \times 10^{-3};0,9984)$		
(0,15;0,85)	2	0,4808	0,0017	0,000	(0,15;0,85)		
				$-7,3246 \times 10^{-2}$	(0,4558;0,5442)		
				-0,18000	$(1,0701 \times 10^{-3}; 0,9989)$		
(0,30;0,70)	2	0,4807	0,0019	$2,6409 \times 10^{-4}$	(0,2539;0,7461)		
				0,0000	(0,30;0,70)		
				$3,\overline{5767x10^{-2}}$	$(1,8835 \times 10^{-3};0,9981)$		
(0,50;0,50)	1	0,5000	0,5000	0,1282	(0,1291;0,8709)		
				0,0000	(0,50;0,50)		

Tabela 6.3-4: (1) ácido cítrico + (2) 2-butanol a 25°C e 1 atm.

Tabela 6.3-5: (1) água + (2) 1,4-dicianobutano a 25°C e 1 atm.

	ł	Este trab	alho	Gecegormez & Demirel (2005)			
Alimentação	NF	x ^I	x ^{II}	D	Raízes		
(0, 05, 0, 05)	1	0.0500	0.0500	0,0000	(0,05;0,95)		
(0,03;0,93)	1	0,0300	0,0300	1,2358	$(0,9828;1,7225 \times 10^{-2})$		
				0,000	(0,10;0,90)		
(0,10;0,90)	1	0,1000	0,1000	0,6703	$(0,9294;7,0586 \times 10^{-2})$		
				0,6648	$(0,9822;1,7844x10^{-2})$		
				0,000	(0,30;0,70)		
(0,30;0,70)	2	0,2973	1,0000	$8,1133 \times 10^{-2}$	(0,7638;0,2362)		
				$-3,8166 \times 10^{-2}$	$(0,9952;4,8177x10^{-3})$		
				0,000	(0,40;0,60)		
(0,40;0,60)	2	0,2764	0,9948	1,7976x10 ⁻²	(0,6882;0,3118)		
				-0,1449	$(0,9960;3,9635 \times 10^{-3})$		
				$-6,4009 \times 10^{-2}$	(0,3187;0,6813)		
(0,75;0,25)	2	0,9948	0,2764	0,0000	(0,75;0,25)		
				-0,1284	$(0,9954;4,6007 \times 10^{-3})$		

	Este trabalho			Gecegormez & Demirel (2005)			
Alimentação	NF	x ^I	x ^{II}	D	Raízes		
				0,000	(0,05;0,95)		
$(0, 05 \cdot 0, 05)$	1	0.0500	0.0500	0,2398	(0,2423;0,7577)		
(0,03,0,93)	1	0,0500	0,0500	0,4452	(0,8199;0,1801)		
				0,3478	$(0,9958;4,1846x10^{-3})$		
				0,000	(0,10;0,90)		
(0, 10, 0, 00)	\mathbf{r}	0.0065	1 0000	0,1374	(0,3612;0,6388)		
(0,10,0,90)	Z	0,0903	1,0000	0,1369	(0,9623;0,3077)		
				-6.3535×10^{-2}	$(0,9975;2,5029 \times 10^{-3})$		
			0,9974	0,000	(0,30;0,70)		
(0,30;0,70)	2	0,0880		2,9584x10 ⁻⁵	(0,3407;0,6593)		
				-0,3359	$(0,9982;1,6574x10^{-3})$		
				-8,9759x10 ⁻²	(0,1184;0,8816)		
(0.65, 0.25)	\mathbf{r}	0.0072	0 0000	$2,5465 \times 10^{-2}$	(0,3857;0,6143)		
(0,03,0,33)	Z	0,9972	0,0880	0,0000	(0,65;0,35)		
				-0,2278	$(0,9977;2,2805 \times 10^{-3})$		
(0,75;0,25) 2				-0,2366	(7,6194X10-2;0,9238)		
	\mathbf{r}	0,9973	0,0879	$-5,9660 \times 10^{-2}$	(0,3185;0,6815)		
	Ζ			0,0000	(0,75;0,25)		
				-0,1575	$(0,9970;2,9876 \times 10^{-3})$		

Tabela 6.3-6: (1) água + (2) butanonitrilo a 25°C e 1 atm.

Tabela 6.3-7: (1) água + (2) benzenonitrilo a 25°C e 1 atm.

	E	ste trak	oalho	Gecegormez & Demirel (2005)				
Alimentação	NF	x ^I	х ^{II}	D	Raízes			
				0,000	(0,05;0,95)			
(0,05;0,95)	2	0,0463	1,000	0,1205	(0,7513;0,2487)			
				-9,2920x10 ⁻²	$^{2}(0,9997;3,2783 \times 10^{-4})$			
				0,000	(0,10;0,90)			
(0,10;0,90)	2	0,0418	1,000	$-3,5325 \times 10^{-3}$	3 (0,2383;0,7617)			
				-0,3258	$(0,9997;2,5340 \times 10^{-4})$			
				-4,9320x10 ⁻²	² (6,3181x10 ⁻² ;0,9368)			
(0,65;0,35)	2	0,9997	0,0419	0,000	(0,65;0,35)			
				-0,2447	$(0,9997;2,9306 \times 10^{-4})$			
				-2,7046x10 ⁻²	$^{2}(7,0822 \times 10^{-2};0,9292)$			
(0,45;0,55)	2	0,9995	0,0418	0,0000	(0,45;0,55)			
				-0,2639	$(0,9997;2,7996x10^{-4})$			
				-0,1187	$(5,0253 \times 10^{-2};0,9497)$			
(0,75;0,25)	2	0,9996	0,0418	0,0000	(0,75;0,25)			
				-0,2141	$(0,9997;3,2696 \times 10^{-4})$			

Este Trabalho						Gecegormez & Demirel (2005)			
Alimentação	NF	$\mathbf{x}_{1}^{\mathbf{I}}$	$\mathbf{x}_{2}^{\mathbf{I}}$	$\mathbf{x_{1}^{II}}$	$\mathbf{x_{2}^{II}}$	D	Raízes		
(0 10.0 05.0 85)	C	0 000	0 000	0 162	0 207	$-4,47 \times 10^{-3}$	$(6,9754 \times 10^{-2}; 1,0768 \times 10^{-2}; 0,9195)$		
(0,10,0,05,0,85)	Ζ	0,089	0,008	0,102	0,207	0,000	(0,10;0,05;0,85)		
						$-2,3699 \times 10^{-4}$	$(0,1752;2,7558 \times 10^{-2};0,7972)$		
(0,2;0,05;0,75) 2	2	0,183	0,026	0,258	0,132	0,0000	(0,20;0,05;0,75)		
						$-5,9447 \times 10^{-3}$	(0,2530;0,1748;0,5722)		
$(0, 25 \cdot 0, 05 \cdot 0, 70)$	1	0.250	0.05	0.250	0.05	0,000	(0,25;0,05;0,70)		
(0,23,0,03,0,70)	1	0,230	0,05	0,230	0,05	$-3,1317 \times 10^{-4}$	$(0,2657;5,5224x10^{-2};0,6790)$		
(0.30.0.05.0.65)	1	0 300	0.05	0 300	0.05	0,000	(0,30;0,05;0,65)		
(0,50,0,05,0,05)	1	0,500	0,05	0,300	0,05	-4,9534x10 ⁻³	(0,3048;2,4785x10 ⁻² ;0,6709)		
$(0.05 \cdot 0.10 \cdot 0.85)$	2	0.042	0 004	0 074	0 303	$-4,7349 \times 10^{-2}$	$(2,1910x10^{-2};3,3676x10^{-3};0,9747)$		
(0,03,0,10,0,03)	2	0,042	0,004	0,074	0,575	0,0000	(0,05;0,10;0,85)		
						$-2,1739 \times 10^{-2}$	$(8,3523 \times 10^{-2};7,0909 \times 10^{-3};0,9094)$		
(0,15;0,10;0,75)	2	0,116	0,011	0,202	0,234	0,000	(0,15;0,10;0,75)		
						$-1,7323 \times 10^{-2}$	(0,1544;0,2908;0,5548)		
						$-1,0321 \times 10^{-2}$	$(0,1257;1,1877x10^{-2};0,8624)$		
(0,20;0,10;0,70)	2	0,153	0,018	0,241	0,172	0,000	(0,20;0,10;0,70)		
						$-1,8376 \times 10^{-3}$	(0,2177;0,1838;0,5985)		

Tabela 6.3-8: (1) água + (2) ácido cítrico + (3) 2-butanol a 25°C e 1 atm.

Na Figura 6.3-1, encontra-se o diagrama contendo os dados experimentais e os resultados obtidos neste trabalho nas alimentações em fração molar (0,25; 0,05; 0,70) e (0,30; 0,05; 0,65) que correspondem, as frações mássicas (0,0682; 0,1456; 0,7862) e (0,0855; 0,1520; 0,7625) – representadas pelos pontos 1 e 2 no diagrama. Nota-se que, frações mássicas calculadas indicam a formação de apenas uma fase líquida e que estão de acordo com o diagrama abaixo. No entanto, os resultados de Gecergomez & Demirel (2005) indicam a formação de duas fases líquida.



Figura 6.3-1. Diagrama ternário de ELL

Os tempos de execução do algoritmo para os sistemas deste caso variou entre 45 a 65 segundos.

6.4 - Estudo de Caso 4 - Plano Tangente

Sistema Binário: Acetato de n-Butila (1) + Água (2)

Este caso embora não se trate de uma mistura de óleos vegetais, ácido cítrico ou compostos naturais, foi testado para mostrar o comportamento do algoritmo de SA em uma situação onde ocorreu 2 soluções estáveis e outros pontos (instável, metaestável).

Os parâmetros do modelo e os dados utilizados para comparação foram apresentados por Sánchez *et al.* (1996), mostrados nas Tabelas 6.4-1 e 6.4-3.

Tabela 6.4-1:	Parâmetros	binários	do	modelo	NRTL	para c	sistema	binário	a	363,15	К,
Sánchez et al.	(1996):										

Par]	Parâmetros NRTL	
ij	τ _{ij}	τ _{ji}	$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$
12	1091,258487	1703,431337	0,391965

Não são apresentadas as massas molares porque Sánchez *et al.* (1996) apresentaram seus estudos em base molar, conforme a base de dados dos algoritmos desenvolvidos neste trabalho.

E é somente efetuada a otimização no SIMAN-NRTL, pois esta referência não apresenta informações com relação ao modelo termodinâmico UNIQUAC, não podendo ser feitas comparações.

A composição inicial da mistura também não é especificada no trabalho. Então, foi adotada uma composição inicial arbitrariamente.

Os resultados gerados pelo algoritmo SIMAN-NRTL:

Tabela 6.4-2: Resultados da Otimização - Saída de dados do SIMAN-NRTL:

	_	NR	TL
Componente i	Alimentação	Fase 1	Fase 2
1	0,4	0,5920	0,0046
2	0,6	0,4080	0,9954

Sánchez *et al.* (1996) utilizaram uma metodologia baseada no critério do plano tangente, gerando quatro soluções. Sendo que duas soluções são estáveis (1 e 2), uma metaestável (3) e a outra instável (4). Na Figura 6.4-1 (Sánchez et al.,1996), apresentam-se as soluções:



Figura 6.4-1: Cópia de Sánchez *et al.* (1996) - Energia livre de Gibbs em função da fração molar do Acetato de n-Butil na mistura de Acetato de n-Butil + Água.

Na Tabela 6.4-3, mostra-se que a solução com a energia livre de Gibbs mínima encontrada pelo SIMAN-NRTL é uma das soluções estáveis (1) encontrada por Sánchez *et al.* (1996).

ValoresComponenteSánchez et al. (1996)SIMAN-NRTL										
i	Fase I	Fase II	Fase I	Fase II						
1	0,5920	0,0046	0,5920	0,0046						
2	0,4080	0,9954	0,4080	0,9954						

 Tabela 6.4-3:
 Comparação dos resultados:

Neste caso, tempo de execução do algoritmo SIMAN-NRTL foi de 35 segundos.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÃO E SUGESTÕES

Observa-se uma certa escassez de estudos utilizando técnicas globais de busca estocástisca para resolver problemas de cálculo de equilíbrio de fases através da minimização da energia livre de Gibbs. Esta dissertação teve a finalidade de estudar a técnica de otimização "simulated annealing", utilizando a abordagem de minimização global da energia livre de Gibbs, para a predição do número de fases em equilíbrio e de suas composições para misturas complexas de interesse na indústria alimentícia. Os motivos da utilização desta técnica foram a facilidade de implementação e a rapidez de execução desse algoritmo.

Foram desenvolvidos neste trabalho os algoritmos SIMAN-NRTL e SIMAN-UNIQUAC (algoritmos em linguagem Fortran) com o objetivo de avaliar a robustez e confiabilidade da metodologia proposta.

Como estudos de casos foram analisadas misturas de óleos vegetais e de ácido cítrico, que têm grande interesse industrial e são por natureza bastante complexas.

Muitas dificuldades foram encontradas para se conseguir executar os programas SIMAN-NRTL e SIMAN-UNIQUAC. Problemas com os artigos consultados e utilizados como base de estudo de caso, artigos lacônicos que dificultavam a reprodução dos resultados, uso de equações sem maiores explicações na literatura, comparações de resultados com dados ou valores não disponíveis/demonstrados, erros nos modelos apresentados, bases diferentes (massa molar). Pode se dizer que o trabalho apresentou bons resultados, conforme se observa nas Tabelas 6.1-3, 6.1-4, 6.2-2, 6.2-3, 6.3-2, 6.3-3, 6.3-4, 6.3-5, 6.3-6, 6.3-7, 6.3-8, 6.4-3, onde se apresentam os valores encontrados neste trabalho comparados aos dados obtidos da literatura, e nas Tabelas 6.2-4, 6.1-5, onde se apresentam os desvios médios.

Os resultados para cada caso estudado demonstraram que a aplicação da técnica de SA para minimização global da energia livre de Gibbs permite, juntamente com os modelos NRTL e UNIQUAC, a representação confiável dos dados experimentais em tempos muito bons de execução e desvios médios baixos. Além disso, a técnica de SA mostrou-se robusta levando aos resultados de mínimo global independentemente da estimativa inicial mesmo para casos fortemente não-lineares e não-convexos, o que pode ser comprovado no estudo de caso 4. Entretanto, é importante observar que matematicamente esta técnica não garante mínimo global, a não ser quando as iterações tendem ao infinito.

A tempo de convergência para a energia livre de Gibbs mínima, utilizando um computador Pentium III, com 160 GHz e 960 MB de RAM, nos casos estudados foram aproximadamente entre 35 e 65 segundos, caracterizando tempos excelentes de execução.

As sugestões para trabalhos futuros são:

- Verificação e comparação com outros algoritmos para assegurar o mínimo global;
- ✓ Utilização de métodos para ajuste dos parâmetros dos modelos;
- ✓ Aplicação para problemas envolvendo reações químicas;
- ✓ E a utilização da minimização da energia livre de Helmholtz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aarts, E.H.L.; and Korst, J., *Simulated Annealing and Boltzmann Machines: a Stochastic Approach to Combinatorial Optimization and Neural Computing*. John Wiley and Sons Ltd., Chichester – Great Britain (1989).

Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M., Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible substances, *AIChE*, **vol. 21**, pp. 116-128 (1975).

Baker, L. E.; Pierce, A. C. and Luks, K. D., Gibbs energy analysis of phase equilibria. *Soc. Petro. Eng. J.* pp. 731, October 1982.

Batista, E.; Monnerat, S.; Kato, K.; Stagevitch, L.; Meirelles, A. J. A., Liquid-Liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid and short-chain alcohols. *Journal of Chemical Engineering Data*, **vol** 44, pp. 1360-1364, (1999).

Castillo, J. and Grossmann, I. E., Computation of phase and chemical equilibria. *Comput. chem. Engng.* vol 5, pp. 99 (1981).

Castier, M.; Rasmussen, P. and Fredenslund, A., Calculation of simultaneous chemical and phase equilibria in nonideal systems, *Chemical Engineering Science*, vol. 44, pp. 237-248 (1989).

Ceriani, R.; and Meirelles, A.J.A., Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 215, pp. 227-236 (2004).

Cruz, J. L.; Renon, H. New thermodynamic representation of binary electrolyte solutions nonideality in the whole range of concentration, *AICHE Journal*, **vol** 24, n. 5, pp. 817-830, (1978).

Dowsland, K.A. *Simulated Annealing*. In C.R. Reeves, editor, *Modern Heuristic Techniques for Combinatorial Problems, Advanced Topics in Computer Science Series*, chapter 2, pp. 20-69. Blackwell Scientific Publications, London, (1993).

Eubank, P. T.; Elhassen, A. E.; Barrufet, M. A. and Whiting, W. B., Area method for prediction of fluid-phase equilibria. *I&EC Res.* vol 31, pp.942 (1992).

Falk, J. E. and Soland, R. M., An algorithm for separable nonconvex programming problems. *Manag. Sci*, vol 15, pp. 550 (1969).

Feo, T.A. and Resende, M.G.C., Greedy randomized adaptive search procedures. Journal of Global Optimization. **vol** 6, pp.109-133 (1995).

Floudas, C. A.; Aggarwal, A. and Ciric A. R., A global optimum search for nonconvex NLP and MINLP problems. *Comput.chem. engng*, **vol** 13, pp. 1117 (1989).

Floudas, C. A. and Visweswaran, V., A global optimization algorithm (GOP) for certain classes of nonconvex NLPs: I. *Theory. Comput. chem. Engng.* 14(12), 1397 (1990).

Floudas, C. A. and Visweswaran, V., A primal-relaxed dual global optimization approach, *JOTA*, **vol** 78, pp.187 (1993).

Gautam, R. and Seider, W. D., Computation of phase and chemical equilibrium, Part I: Local and constrained minima in Gibbs free energy. *AIChE* J. vol 25, pp. 991 (1979a).

Gautam, R. and Seider, W. D., Computation of phase and chemical equilibrium, Part II: Phase-splitting. *AIChE J.* vol 25(6), pp. 999 (1979b).

Gecergomez, H. and Demirel, Y., Phase stability analysis using interval Newton method with NRTL model. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 237, pp. 48-58 (2005).

Gibbs, J. W., A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces. *Trans. ConnecticutAcad.* 2, 382 May 1873.

Glover, F.; Taillard, E. and Werra, D., A user's guide to tabu search. *In P.L. Hammer, editor, Tabu Search*, Annals of Operations Research, Baltzer Science Publishers, Amsterdan, **vol** 41, pp. 3-28 (1993).

Goldberg, D.E., Genetic Algorithms in Search. *Optimization and Machine Learning*. Addison-Wesley, Berkeley, 1989.

Gupta, A. K.; Bishnoi, P. R. and Kalogerakis N., A method for the simultaneous phase equilibria and stability calculations for multiphase reacting and non-reacting systems. *Fluid Phase Equilibria*, **vol. 63**, pp. 65-69 (1991).

Kearfott, R. B. and Novoa, M., Algorithm 681: INTBIS, a portable interval Newton/bisection package. *ACM Transactions on Mathematical Software*, **vol** 16, pp. 152-157 (1990).

Kirkpatrick, S.; D.C. Gellat, and M.P. Vecchi. Optimization by Simulated Annealing. Science, vol 220, pp. 671-680 (1983).

Lantagne, G.; Marcos, B. and Cayrol, B., Computation of complex equilibria by nonlinear optimization. Comput. chem.Engng. **vol** 12(6), pp.589 (1988).

Lee, Y.P., Rangaiah, G.P., Luus, R., Phase and chemical equilibrium calculations by direct search optimization, Computers & Chemical Engineering, **vol** 23, pp. 1183-1191 (1999).

Linhares, A. and Torreão, J.R.A.. Microcanonical Optimization Applied to the Traveling Salesman Problem. *International Journal of Modern Physics* C, vol 9, pp 133-146, (1998).

Lintmomen, L.; Pinto, R. T. P.; Batista, E.; Meirelles, A. J. A. and Maciel, M. R. W., Liquid-Liquid Equilibrium of the Water + Citric Acid + Short Chain Alcohol + Tricaprylin System at 298.15 K. *J. Chem. Eng*, **vol** 46, pp. 546-550, (2001).

Mather, A.E., Phase equilibria and chemical reaction, *Fluid Phase Equilibria*, vol 30, pp. 83-100 (1986).

McDonald, C. M. and Floudas, C. A., Decomposition based and branch and bound global optimization approaches for the phase equilibrium problem. *Journal of Global Optimization*, **vol** 5, 205-251 (1994a).

McDonald, C. M. and Floudas, C. A., *A user guide to GLOPEQ*. Computer Aided Systems Laboratory, Dept. of Chemical Engineering, Princeton University, N.J., (1994b).

McDonald, C. M. and Floudas, C. A., Global optimization for the phase and chemical equilibrium problem: application to the NRTL equation, to appear in *Comput. chem. Engng.* (1995a).

McDonald, C. M. and Fioudas, C. A., Global optimization and analysis for the Gibbs free energy function using the UNIFAC, Wilson and ASOG equations. *I&EC Res.*vol 34, pp.1674 (1995b).

McDonald, C. M. and Floudas, C. A., Global optimization for the phase stability problem. *AIChE* J. vol 41 (7), pp.1798 (1995c).

Michelsen, M. L., The isothermal flash problem--Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, vol 9, pp. 1 (1982a).

Michelsen, M. L., The isothermal flash problem--Part II. Phasesplit calculation. *Fluid Phase Equilibria* vol 9, pp. 21 (1982b).

Mladenovic, N. and Hansen, P., Variable Neighborhood Search. *Computers and Operations Research*, vol 24, pp.1097-1100 (1997).

Moccellin, J. V., Santos, M. O. and Nagano, M. S.. Um método heurístico Busca Tabu-Simulated Annealing para Flowshops Permutacionais . *In Anais do XXXIII Simpósio Brasileiro de Pesquisa Operacional*, pp. 1088-1095, (2001).

Nagarajan, N. R.; Cullick, A. S. and Griewank A., New strategy for phase equilibrium and critical point calculations by thermodynamic energy analysis. Part I. Stability analysis and flash. *Fluid Phase Equilibria*, **vol** 62, pp. 191 (1991a).

Nagarajan, N. R.; Cullick, A. S. and Griewank A., New strategy for phase equilibrium and critical point calculations by thermodynamic energy analysis. Part II. Critical Point Calculations. *Fluid Phase Equilibria*, **vol** 62, pp. 211 (1991b).

Nichita, D. V.; Gomez, S. and Luna, E., Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method, *Computers and Chemical Engineering*, vol 26, pp1703-1724(2002).

Ohanomah, M. O. and Thompson, D. W., Computation of multicomponent phase equilibria--Part I. Vapour-liquid equilibria. *Comput. chem. engng.* vol 8, pp. 147 (1984a).

Ohanomah, M. O. and Thompson, D. W., Computation of multicomponent phase equilibria--Part If. Liquid-liquid and solid-liquid equilibria. *Comput. chem. Engng*, vol 8, pp. 157 (1984b).

Ohanomah, M. O. and Thompson, D. W., Computation of multicomponent phase equilibria--Part III. Multiphase equilibria. *Comput. chem. Engng.* vol 8, pp. 163 (1984c).

Paules, G. E. IV and Floudas, C. A., A new optimization approach for phase and chemical equilibrium problems. Paper presented at the Annual AIChE Meeting, San Franciso, CA, November (1989).

Poling, B.E., Prausnitz, J.M. & O'Connell J.P., The Properties of Gases and Liquids (5thed.), MCGraw Hill, New York, (2000).

Prausnitz, J. M.; Anderson, T. E.; Grens, E. A.; Eckert, C. A.; Hsieh R. and O'Connell J. P., *Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. Prentice-* Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1980).

Prausnitz, J.M; Lichenthaler, R.N.;Azevedo, E.G. "Molecular Thermodinamics of Fluid-Phase Equilibria". Third Edition, Prentice Hall PTR, 1999.

Rangaiah, G.P., Evaluation of genetic algorithms and simulated annealing for phase equilibrium and stability problems, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 187-188, pp. 83-109 (2001).

Renon, H. and Prausnitz, J. M., Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE* J. 14(1), 135 (1968).

Ribeiro, C.C., *Metaheuristics and Applications. In Advanced School on Artificial Intelligence*, Estoril, Portugal, (1996).

Rodrigues, C.E.C.; Pessôa Filho, P.A.; Meirelles, A.J.A., Phase equilibrium for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water + Υ -oryzanol + tocols, *Fluid Phase Equilibria*, **vol. 216**, pp- 271-283 (2004).

Rodrigues, C.E.C.; Reipert, E. C. D.; Souza, A. F.; Pessoa, Filho P.A.; Meirelles, A.J.A., Equilibrium data for systems composed by cottoseed oil + comercial linoleic acid + ethanol + water + tocopherols at 298.2K, *Fluid Phase Equilibria*, **vol. 238**, pp-193-203 (2005).

Sánchez, F. G.; Schwartzentruber, J.;Ammar, M. N.; Renon, H., *Fluid Phase Equilibria*, vol. 121, pp. 207-225 (1996).

Sandler, S.I., Chemical and Engineering Thermodynamics, 3rd edition, John Wiley & Sons Inc., New York (1999).

Seider, W. D.; Gautam R. and White C. W. III, Computation of phase and chemical equilibrium: A review. In *Computer Applications to Chemical Engineering*. American Chemical Society. ACS Symp. Set., No. 124(5), , pp. 115 (1980).

Smith, W.R. & Missen, R.W., Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms, original edition by John Wiley & Sons (1982), reprinted edition by Krieger Publishing Company (1991).

Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M., Introdução à termodinâmica da engenharia química, 5a ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, RJ, 2000.

Soares, M. E.; Medina, A. G.; McDermott, C. and Ashton, N., Non-Uniqueness in phase and reaction equilibrium computations. *Chem. Eng. Sci.* 37(4), 521 (1982).

Souza, A. T., Cardozo-Filho, L., Wolff, F.; Girardello, R. Application of interval Analysis for Gibbs and Helmholtz Free Energy Global Minimization em Phase Stability analysis. EQUIFASE: CD-ROM, 2002.

Souza, M.J.F., Inteligência Computacional para Otimização. Notas de aula. 2005

Stragevitch, L.; D'Avila, S. G. and Braz, J., Chem. Eng., vol 14, pp 41-52, (1997).

Sun, A. C. and Seider, W. D., Homompy-continuation Method for stability analysis in the global minimization of the Gibbs free energy. *Fluid Phase Equilibria* vol 103, pp. 213 (1995).

Swank, D. J. and Mullins, J. C., Evaluation of methods for calculating liquid-liquid phase-splitting. *Fluid Phase Equilibria*, **vol** 30, pp. 101 (1986).

Torreão, J. R. A., Inteligência Computacional. *Notas de aula*, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

Visweswaran, V. and Floudas, C. A., A global optimization algorithm (GOP) for certain classes of nonconvex NLPs: II. Application of theory and test problems. *Comput. chem. Engng*, vol 14(12), pp. 1419 (1990).

Walas, S.M., Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth Publishers, Boston - USA (1985).

Walraven, F. F. Y. and VanRompay, P. V., An improved phase splitting algorithm. *Comput. chem. Engn*, vol 12(8), pp. 777 (1988).

White, W. B.; Johnson, S. M. and Dantzig, G. B., Chemical equilibrium in complex mixtures. *J. Chem. Phys.* vol 28(5), pp. 751 (1958).

Wu, J. S. and Bishnoi, P. R., An algorithm for three-phase equilibrium calculations. *Fluid Phase Equilibria*, **vol** 10(3), pp. 269 (1986).

Yokoya, F., Fermentação cítrica. série Fermentações industriais, vol 1 (1992).

Zhu, Y.; and Xu, Z., A reliable prediction of the global phase stability for liquid-liquid equilibrium through the simulated annealing algorithm: application to NRTL and UNIQUAC equations, *Fluid Phase Equilibria*, **vol. 154**, pp. 55-69 (1999).

Zhu, Y.; Wen, H; Xu, Z., Global stability analysis and phase equilibrium calculations at high pressures using the enhanced simulated annealing algorithm, *Chemical Engineering Science*, vol. 55, pp. 3451-3459 (2000).

http://www.aboissa.com.br/girassol/azeites.htm.

http://infoener.iee.usp.br/cenbio/brasil/indoleo.htm.

http://www.biodieselbr.com/biodiesel/processo-producao/biodiesel-processo-producao.

http://www.unicamp.br/fea/lsfm/cursos/ta918_8.html

ANEXO A



III Congresso Brasileiro de TERMODINÂMICA APLICADA - CBTERMO

24 a 27 de setembro de 2006

EQUILÍBRIO DE FASES DE MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS POR MEIO DE MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS

L. J. Brancaglião¹; R. Guirardello², L. Cardozo-Filho²

- Faculdade de Engenharia Química Desenvolvimento de Processos Químicos Laboratório de Simulação e Otimização de Processos Químicos Universidade Estadual de Campinas Caixa Postal 6066 CEP: 13081-970 Campinas SP Brasil Telefone: (55-19) 3788-3883 Fax: (55-19)3788-3965– Email: lorenaeq@yahoo.com.br
- 2- Faculdade de Engenharia Química Desenvolvimento de Processos Químicos Laboratório de Simulação e Otimização de Processos Químicos Universidade Estadual de Campinas Caixa Postal 6066 CEP: 13081-970 Campinas SP Brasil Telefone: (55-19) 3788-3955 Fax: (55-19)3788-3965 Email: <u>guira@feq.unicamp.br</u>
- 3- Departamento de Engenharia Química -Universidade Estadual de Maringá Caixa Postal 6066
 CEP: 13081-970 Maringá PR Brasil Telefone: (55-44) 3261-4749- Fax: (55-44) 3261-4793- Email: cardozo@deq.uem.br

RESUMO – Este trabalho estuda e aplica o método de busca estocástica, "Simulated Annealing (SA)", que é uma técnica de otimização global, para cálculo do equilíbrio de fases de misturas complexas de óleos vegetais. A determinação do equilíbrio de fases é feita pela minimização da energia livre de Gibbs do sistema. Para a representação termodinâmica das misturas contendo óleos vegetais são utilizados os modelos NRTL e UNIQUAC. Os óleos vegetais estudados são caracterizados por meio de pseudo-componentes, uma vez que são formados por muitas substâncias diferentes.

PALAVRAS-CHAVE: Equilíbrio de Fases, Energia livre de Gibbs, Otimização, Simulated Annealing.

ABSTRACT – This work studies and applies the method of random search Simulated Annealing (SA), which is a technique of global optimization, to calculate the phase equilibrium of complex vegetal oil mixtures. The determination of phase equilibrium is made by the minimization of the free energy of Gibbs of the system. The NRTL and UNIQUAC models were used for the thermodynamic representation of the mixtures containing vegetal oils. The studied vegetal oils were characterized by means of pseudo-components, since they are formed by many different substances.

1. INTRODUÇÃO

O cálculo de equilíbrio de fases e a análise da estabilidade de fases são de importância fundamental na predição da formação de fases e de suas composições em várias operações e processos da indústria química. Há muitos métodos diferentes apresentados na literatura com essa finalidade. Do ponto de vista de formulação do problema e de sua solução, esses métodos podem ser agrupados em duas classes diferentes: (a)



III Congresso Brasileiro de TERMODINÂMICA APLICADA - CBTERMO

24 a 27 de setembro de 2006

minimização da energia livre de Gibbs, e (b) resolução de um sistema de equações. As duas classes de formulações são equivalentes, mas cada uma tem suas vantagens e desvantagens.

Nas aplicações da engenharia química, a função termodinâmica de interesse principal para resolver o problema de equilíbrio de fases é a energia livre de Gibbs porque pode ser usada para descrever o equilíbrio em condições de temperatura e pressão constantes, a condição necessária e suficiente para um sistema multifase multicomponente atingir e 0 equilíbrio é que a energia livre de Gibbs seja um mínimo global. Baseado nesse princípio, problemas de equilíbrio podem ser formulados e resolvidos como problemas de otimização. A função objetivo para esses problemas é altamente não-linear e usualmente nãoconvexa, e métodos de otimização global são geralmente necessários para a sua minimização.

A segunda classe de métodos consiste resolver um sistema de equações, em geralmente não-linear, que resulta do balanço de massa e das condições de equilíbrio de fases, as quais satisfazem apenas as condições necessárias para a minimização da energia livre (as condições suficientes requerem uma análise de estabilidade das fases). Além disso, dificuldades computacionais são esperadas, uma vez que o número de equações muda com o número de fases em equilíbrio, o que não é usualmente conhecido a priori. Apesar dessas dificuldades, essa classe de métodos é muito popular, devido à difícil disponibilidade de métodos confiáveis de otimização global.

A maioria dos métodos atualmente existentes, para resolução do equilíbrio de fases e da análise de estabilidade de fases, é local em natureza e geralmente fornece apenas soluções locais (sensíveis às estimativas iniciais dos cálculos). Os métodos de otimização tornaramse cada vez mais populares desde o White et al. (1958) que minimizou a energia livre de Gibbs para sistemas ideais, usando o algoritmo RAND. Gautam e Seider (1979a) usaram o algoritmo da programação quadrática de Wolfe e compararam seu desempenho com alguns outros métodos para minimização da energia livre de Gibbs. Castillo e Grossmann (1981) usaram um método de projeção da variável métrica para minimizar a função da energia livre de Gibbs. Soares et al. (1982) usou métodos baseados em Newton-Raphson para o cálculo do problema do flash trifásico. Paules e Floudas (1989) usaram a Global Optimal Search de Floudas et al. (1989) em uma tentativa de evitar a convergência para os mínimos locais da função de Gibbs.

Entretanto, todas estas aproximações podiam eliminar a possibilidade de não convergência para os mínimos locais da função da energia livre de Gibbs. Uma das dificuldades principais associadas com a minimização da energia livre de Gibbs é a priori a determinação do número de fases a serem considerados. Se fases são assumidas. poucas então а convergência aos mínimos locais pode ocorrer; se muitas fases forem assumidas, então problemas numéricos podem surgir.

contexto, Neste а estabilidade termodinâmica é um critério muito útil para determinar se uma solução dada corresponde a um mínimo local ou global da energia livre de Gibbs. Um trabalho de Baker et al. (1982) foi responsável por um significativo avanço na formulação do problema de estabilidade de fases para misturas multicomponentes, baseado nos tinham princípios fundamentais que sido indicados primeiramente por Gibbs (1873). Michelsen (1982a, b) baseado no trabalho de Baker propôs um método numérico que utiliza várias inicializações na tentativa de encontrar todas as raízes possíveis do problema de estabilidade de fases não-reativas. Nagarajan et al. (1991a, b) reformularam a análise de Michelsen em termos de densidade molar para melhorar sua confiabilidade, mas com tempos mais longos. Eubank et al. (1992) integraram a superfície da energia de Gibbs a fim derivar uma condição necessária e suficiente para que uma solução do equilíbrio seja global.



III Congresso Brasileiro de TERMODINÂMICA APLICADA - CBTERMO

24 a 27 de setembro de 2006

É importante notar que todas as aproximações discutidas acima conduzem a uma solução local melhor, logo, são técnicas locais. Recentemente, o otimização global tem sido proposta e aplicada para a computação do equilíbrio da fase e químico. McDonald e Floudas (1997) apresentaram um algoritmo GLOPEQ que é teoricamente garantido para convergir à solução global do equilíbrio, quão pobre forem os pontos de partida assumidos. O algoritmo é conceptualmente similar ao trabalho de Gautam e Seider (1979b), e à aproximação de Michelsen (1982b) que usa o critério do plano do tangente para estabelecer que a energia livre de Gibbs de uma solução atual do equilíbrio puder ser reduzida.

Porém, o uso de técnicas globais para resolver esses problemas ainda é pouco explorado e, portanto merece uma maior investigação. Já existem na literatura trabalhos utilizando técnicas determinísticas para otimização global, como o método da continuação homotópica (Sun e Seider, 1995), técnicas de branch-and-bound (McDonald e Floudas. 1994). método da análise intervalar/Newton (Souza et al., 2002), e outros já citados. Entretanto, ainda há poucos técnicas trabalhos utilizando de busca estocásticas para otimização, como "Simulated Annealing", técnica proposta originalmente por Kirkpatrick et al.(1983), que se fundamenta em uma analogia com a termodinâmica, ao simular o resfriamento de um conjunto de átomos aquecidos. operação conhecida como recozimento (Dowsland, 1993) e Algoritmo Genético (Zhu e Xu, 1999; Zhu et al, 2000; Rangaiah, 2001).

Dessa forma, este trabalho estuda a técnica de SA, utilizando a abordagem de minimização global da energia livre de Gibbs, para a predição do número de fases em equilíbrio e de suas composições para misturas complexas. Como estudos de casos são analisadas misturas de óleos vegetais, que tem grande interesse industrial e são por natureza bastante complexas.

2. MODELO TERMODINÂMICO

2.1 – Equilíbrio: Condições Necessárias e Suficientes

As condições necessárias para a determinação do equilíbrio de fases podem ser formuladas através das seguintes restrições (Sandler, 1999):

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots = T^{\pi} \tag{1}$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = \dots = P^{\pi} \tag{2}$$

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \dots = \mu_i^{\pi}, \ i = 1, \dots, NC \qquad (3)$$

onde α , β , ..., π são as fases do sistema e *i* representa as diferentes espécies químicas presentes. Usualmente trabalha-se com a situação de pressão e temperatura uniformes e constantes, de tal forma que as condições das Equações 1 e 2 já são automaticamente satisfeitas.

Essas condições, embora necessárias, não são suficientes. Uma condição suficiente para o equilíbrio é dada pela energia livre de Gibbs (G), que deve ser um mínimo em relação a todas as modificações possíveis do sistema, na temperatura (T) e na pressão (P) do sistema:

$$\left(dG\right)_{T,P} \le 0 \tag{4}$$

Dessa forma, o cálculo do equilíbrio termodinâmico corresponde à obtenção do mínimo global da energia livre de Gibbs, que em um sistema multifásico e multicomponente é formulado como a minimização da função de Gibbs:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_{ij} \mu_{ij}$$
(5)



III Congresso Brasileiro de TERMODINÂMICA APLICADA - CBTERMO

24 a 27 de setembro de 2006

onde n_{ij} é o número de moles do componente *i* presente na fase *j*, μ_{ij} é o potencial químico do componente *i* na fase *j*, *NC* é o número de componentes e *NF* é o número de fases.

Na minimização da Equação 5, as seguintes restrições devem ser respeitadas:

(a) não negatividade do número de moles:

$$n_{ij} \ge 0$$
, $i = 1, ..., NC$; $j = 1, ..., NF$ (6)

(b) conservação de massa:

$$\sum_{j=1}^{NF} n_{ij} = n_i , \qquad i = 1, ..., NC$$
 (7)

onde n_i é o número total de moles do componente *i*.

2.2 - Correlação do Equilíbrio Líquido-Líquido

Dados de equilíbrio podem ser obtidos a partir de informações sobre os componentes da mistura e de suas interações binárias; para isso, usa-se um modelo de energia livre de Gibbs, que pode ser do tipo molecular ou de contribuição de grupo.

Dentre os modelos que utilizam este conceito, pode-se citar o NRTL (Non-Random-Two-Liquid) desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968), e o UNIQUAC (UNIversal QUAse-Chemical) de Abrams e Prausnitz (1975). As equações para o modelo NRTL e UNIQUAC na forma molar foram obtidas por Prausnitz (1999).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os programas SIMAN-NRTL E SIMAN-UNIQUAC foram desenvolvidos neste

trabalho para determinação do mínimo global da energia livre de Gibbs. O algoritmo AS foi utilizado como técnica de otimização, uma vez que permite evitar mínimos locais. Os modelos termodinâmicos utilizados para o cálculo dos coeficientes de atividade NRTL e UNIQUAC, respectivamente. Estes programas foram aplicados a três misturas diferentes contendo óleos vegetais.

No estudo de *Caso 1* os programas foram aplicados ao sistema ternário: Óleo de Canola Refinado (1) + Ácido Oléico Comercial (2) + Metanol (3) à 293,15K. No *Caso 2* foi estudado o sistema quaternário: Óleo de Semente de Algodão Refinado (1) + Ácido Linoléico Comercial (2) + Etanol (3) + Água(4) à 298,2K, e no Caso 3 também foi estudado outro sistema quaternário: Óleo de Palma Refinado(1) + Ácido Palmítico(2) + Etanol(3) + Água(4) à 318.2 K.

A aquisição dos dados de equilíbrio do primeiro caso foi feita por Batista et al. (1999), do segundo caso por Rodrigues et al. (2005) e do terceiro estudo de caso por Gonçalves e Meirelles (2004), em células de equilíbrio. E os parâmetros dos modelos termodinâmicos de cada par da mistura, os quais foram obtidos por estes mesmos pesquisadores, usando o procedimento desenvolvido por Stragevitvh and d'Avila (1997), estão listados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Massa molar e parâmetros estruturais do modelo UNIQUAC

Componente	M(g/mol)	r'i	q'i
Óleo de Canola Refinado	876,63	38,582411	31,259888
Ácido Oléico Comercial	278,21	12,274480	10,426074
Metanol	32,01	1,898624	2,045312
Óleo de Semente de Algodão Refinado	868,59	38,200588	30,954810
Acido Linoléico Comercial	279,18	12,518152	10,287783
Etanol	46,07	2,575543	2,588074
Água	18,02	0,920263	1,400388
Óleo de Palma Refinado	847,78	37,460007	30,430215
Ácido Palmítico	255,84	11,615392	9,609095



III Congresso Brasileiro de TERMODINÂMICA APLICADA - CBTERMO

24 a 27 de setembro de 2006

Tabela 2 - Parâmetros binários dos modelos NRTL e UNIQUAC

Caso		Parâ	imetros NR'	Parâmetros UNIQUAC		
	ij	A_{ij}	A _{ji}	α_{ij}	A_{ij}	A _{ji}
1	12	-228,130	-85,432	0,2000	276,880	-224,890
	13	-427,020	2549,600	0,2000	390,730	-62,549
	23	-1176,800	2237,400	0,2000	132,910	-62,700
2	12	-1943,000	-144,960	0,6996	301,960	-228,700
	13	317,970	1410,310	0,5226	274,560	-66,350
	14	-1173,700	3392,400	0,1263	884,130	-93,230
	23	5000,000	-2020,220	0,2192	17,950	-38,550
	24	2546,100	1400,430	0,1012	271,180	-117,070
	34	-10,980	-173,640	0,1502	337,460	-279,920
3	12	194,780	-301,890	0,20562	289,000	-229,390
	13	-338,360	1583,700	0,45078	215,600	-44,697
	14	52,665	3122,500	0,18914	4147,100	-171,860
	23	-791,090	709,020	0,24280	31,404	-99,657
	24	3195,900	1865,600	0,26666	127,950	294,360
	34	-67,100	-255,040	0,47000	332,230	-330,340

Sendo que os parâmetros estruturais foram transformados pra base molar já que os consultados estavam em base mássica.

Com os dados de equilíbrio e os parâmetros dos modelos termodinâmicos foi feita para os três estudos de caso, a otimização do cálculo de equilíbrio de fases pela minimização da energia livre de Gibbs no algoritmo SA utilizando os modelos termodinâmicos de coeficientes de atividade NRTL e UNIQUAC.

Os resultados obtidos pelos programas para os três sistemas são apresentados nas Tabelas 3 (em termos molares) e 4 (em termos mássicos) para comparação com os valores experimentais.

O tempo de cálculo para a energia livre de Gibbs mínima dos programas SIMAN-NRTL e SIMAN-UNIQUAC está aproximadamente entre 50 e 60 segundos.

CASO	•	NIN#-4	NRTL			UNIQUAC		
	I	Mustura	GO ^b	NAlcool	NÓleo ^d	GO	NAlcool	NÓleo
1 1 2 3	1	0.0501		0,0010	0,0491		0,0009	0,0492
	2	0,0174	-105.34775	0,0080	0,0094	-93 16838	0,0075	0,0099
	3	1,6000		1,5000	0,1000	<i>yy</i> .10050	1,4972	0,1028
1 0,0563 2 0,0040 3 1,0180 4 0,1726	0,0563		0,0010	0,0553		0,0013	0,0550	
	2	0,0040	107 (0001	0,0020	0,0020		0,0021	0,0019
	3	1,0180	-407.60894	0,9357	0,0823	-384.70259	0,9199	0,0981
		0,1550	0,0176		0,1677	0,0049		
1 0,0565 2 0,0078 3 1,0204 4 0,1698	0,0565		0,0019	0,0546		0,0019	0,0546	
	2	0,0078		0,0035	0,0043		0,0040	0,0038
	3	1,0204	-528.38522	0,8424	0,1780	-485.58091	0,8620	0,1584
	4	0,1698		0,1593	0,0105		0,1636	0,0062
8			h	·				4

Tabela 3 - Resultados da Otimização

^a NMistura=número de mols da mistura de entrada, ^bGO=Energia livre de Gibbs Otimizada, ^cNÁlcool= número de mols na fase álcool e ^dNÓleo= número de mols na fase óleo.



III Congresso Brasileiro de TERMODINÂMICA APLICADA - CBTERMO

24 a 27 de setembro de 2006

		Valores Exp	erimentais	NR	TL	UNIQUAC	
CASO	i	100 W_i^{Alcool} a	100 $W_i^{\acute{O}leo}$ b	100 W_i^{Alcool}	100 $W_i^{\acute{O}leo}$	100 W_i^{Alcool}	100 $W_i^{\acute{O}leo}$
	1	0,88	87,38	1,72	87,88	1,55	87,71
1	2	4,57	5,08	4,36	5,45	4,11	5,60
	3	94,55	7,24	93,93	6,67	94,34	6,69
	1	1,40	94,37	1,84	91,15	2,40	90,30
2	2	1,30	1,19	1,17	1,05	1,24	1,00
2	3	90,57	3,78	91,09	7,20	89,96	8,54
	4	6,73	0,66	5,90	0,60	6,41	0,17
	1	3,19	84,93	3,65	82,99	3,56	84,67
2	2	2,23	1,75	2,03	1,97	2,26	1,78
a a	3	88,32	12,68	87,83	14,70	87,68	13,35
=	4	6,25	0,64	6,50	0,34	6,51	0,20

T 1 1 4	0	~ 1	1	. , .		1	,
Tabela 4 -	Comparad	cão dos i	valores	experimentals	com os	valores c	omputacionais
I uoolu l	Compara	çuo uos	10100	enpermientan	00111 00	101000	omparationalo

 ${}^{a}W_{i}^{Alcool}$ fração mássica do componente i na fase álcool e

^b W_i^{Alcool} = fração mássica do componente i na fase álcool.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram que a aplicação da técnica de SA para minimização global da energia livre de Gibbs permite juntamente com os modelos NRTL e UNIQUAC a representação confiável dos dados experimentais em tempos muito bons de execução. Além disso, a técnica de SA mostrou-se robusta levando aos resultados de mínimo global independentemente da estimativa inicial mesmo para casos fortemente não-lineares e não-convexos.

5. NOMENCLATURA

A ij energia de interação entre as espécies i e j

 n_i número de moles do componente i

 n_{ij} número de moles do componente *i* presente na fase *j*

- *NC* número de componentes
- *NF* número de fases.

P pressão

 q_i área superficial molecular de van der Waals

r^{*i*} volume molecular de van der Waals

T temperatura

- Sobrescrito

 α, β, π denota as fases

- Subscrito

i, j componentes

- Letras gregas

 α_{ij} fator de não aleatoriedade entre as espécies i e j

 μ potencial químico

 μ_{ij} potencial químico do componente *i* na fase *j*

 π número de fases em equilíbrio



III Congresso Brasileiro de TERMODINÂMICA APLICADA - CBTERMO

24 a 27 de setembro de 2006

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible substances. *AIChE*, v. 21, p. 116-128, 1975.

BAKER, L. E.; PIERCE, A. C.; LUKS, K. D. Gibbs energy analysis of phase equibria. *Soc. Petro. Eng. J.*, p. 731, October, 1982.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid and short-chain alcohols. *J. Chem. Eng. Data*, v. 44, p. 1360-1364, 1999. CASTILLO, J.; GROSSMANN, I. E. Computation of phase and chemical equilibria.

Comput. chem. Engng, v. 5, p. 99, 1981.

CRUZ, J. L.; RENON, H. New thermodynamic representation of binary electrolyte solutions nonideality in the whole range of concentration, *AICHE Journal*, v. 24, n. 5, p.817-830, 1978.

DOWSLAND, K.A. Simulated Annealing. In C.R. Reeves, editor, Modern Heuristic Techniques for Combinatorial Problems, Advanced Topics in Computer Science Series, chapter 2, p. 20-69, Blackwell Scientific Publications, London, 1993.

EUBANK, P. T.; ELHASSEN, A. E.; BARRUFET, M. A.; WHITING, W. B. Area method for prediction of fluid-phase equilibria. *I&EC Res*, v. 31, p.942 1992.

FLOUDAS, C. A.; AGGARWAL, A.; CIRIC, A. R. A global optimum search for nonconvex NLP and MINLP problems. *Comput.chem. engng*, v.13(10), p.1117, 1989.

GAUTAM, R.; SEIDER, W. D. Computation of phase and chemical equilibrium, Part I: Local and constrained minima in Gibbs free energy. *AIChE* J, v. 25(6), p. 991, 1979a.

GAUTAM, R.; SEIDER, W. D. Computation of phase and chemical equilibrium, Part II:

Phase-splitting. *AIChE J*, v. 25(6), p. 999 1979b.

GIBBS, J. W. A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces. *Trans. ConnecticutAcad.* 2, 382 May 1873.

GONÇALVES, C.B.; MEIRELLES, A.J.A. Liquid-Liquid equilibrium data for system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 31802 K. *Fluid Phase Equilib.*, v. 221, p. 139-150, 2004.

KIRKPATRICK, S.; GELLAT, D.C.; VECCHI, M.P. *Optimization by Simulated Annealing.Science*, v. 220, p. 671-680, 1983.

MCDONALD, C. M.; FLOUDAS, C. A. Decomposition based and branch and bound global optimization approaches for the phase equilibrium problem. *J. Glob. Optim*, v. 5, p. 205-251, 1994.

MCDONALD, C. M.; FLOUDAS, C. A. Glopeq: a new computational tool for the phase and chemical equilibrium problem. *Comput. chem. Engng*, v. 21, p. 1-23, 1997.

MICHELSEN, M. L. The isothermal flash problem--Part I. Stability. *Fluid Phase Equilib.*, v. 9, p. 1, 1982a.

MICHELSEN, M. L., The isothermal flash problem--Part II. Phasesplit calculation. *Fluid Phase Equilib.*, v. 9, p. 21, 1982b.

NAGARAJAN, N. R.; CULLICK, A. S.; GRIEWANK, A. New strategy for phase equilibrium and critical point calculations by thermodynamic energy analysis. Part I. Stability analysis and flash. *Fluid Phase Equilib.*, v. 62, p. 191, 1991a.

NAGARAJAN, N. R.; CULLICK, A. S.; GRIEWANK, A. New strategy for phase equilibrium and critical point calculations by thermodynamic energy analysis. Part II. Critical Point Calculations. *Fluid Phase Equilib.*, v. 62, p. 211 1991b.

PAULES, G. E. IV; FLOUDAS, C. A. A new optimization approach for phase and chemical equilibrium problems. Paper presented at the Annual, AIChE Meeting, San Franciso, CA, November, 1989.



III Congresso Brasileiro de TERMODINÂMICA APLICADA - CBTERMO

24 a 27 de setembro de 2006

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Third edition, New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.

PRAUSNITZ, J. M.; ANDERSON, T. E; GRENS, E. A.; ECKERT, C. A.; HSIEH, R.; O'CONNELL, J. P. Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. Prentice- Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1980.

RANGAIAH, G.P., Evaluation of genetic algorithms and simulated annealing for phase equilibrium and stability problems, *Fluid Phase Equilib.*, v. 187-188, p. 83-109, 2001.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE* J. v.14(1), p.135, 1968.

RODRIGUES, C.E.C.; REIPERT, E. C. D.; SOUZA, A. F.; PESSOA, FILHO P.A.; MEIRELLES, A.J.A. Equilibrium data for systems composed by cottoseed oil + comercial linoleic acid + ethanol + water + tocopherols at 298.2K, *Fluid Phase Equilib.*, v. 238, p- 193-203 2005.

SANDLER, S. I., *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 3th Edition, Wiley, 1999.

SOARES, M. E.; MEDINA, A. G.; MCDERMOTT, C.; ASHTON, N. Non-Uniqueness in phase and reaction equilibrium computations. *Chem. Eng. Sci*, v. 37(4), p. 521, 1982.

SOUZA , A. T., CARDOZO-FILHO, L., WOLFF, F.; GIRARDELLO, R. Application of interval Analysis for Gibbs and Helmholtz Free Energy Global Minimization em Phase Stability analysis. EQUIFASE: CD-ROM, 2002.

STRAGEVITCH, L.; D'AVILA, S. G. Braz. J. Chem. Eng., v.14, p. 41-52, 1997.

SUN, A. C.; SEIDER, W. D. Homompycontinuation Method for stability analysis in the global minimization of the Gibbs free energy. *Fluid Phase Equilib.*, v. 103, p. 213 1995.

WHITE, W. B.; JOHNSON, S. M.; DANTZIG, G. B. Chemical equilibrium in complex mixtures. J. Chem. Phys, v.28(5), p. 751, 1958. ZHU, Y.; XU, Z. A reliable prediction of the stability for liquid-liquid global phase equilibrium through the simulated annealing application algorithm: to NRTL and UNIQUAC eqautions, Fluid Phase Equilib., v. 154, p. 55-69, 1999.

ZHU, Y.; WEN, H; XU, Z. Global stability analysis and phase equilibrium calculations at high pressures using the enhanced simulated annealing algorithm, *Chem. Eng. Science*, v. 55, p. 3451-3459, 2000. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química

III CBTERMO



"Engenharia Química & Inovação"

24 A 27 Setembro 2006 Santos-SP

Certificado

Certificamos que o trabalho intitulado "APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE OTIMIZAÇÃO PARA CÁCULO DE EQUILÍBRIO DE FASES EM MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS", de autoria de L. J. Brancaglião; R. Guirardello, L. Cardozo-Filho; foi apresentado na forma Painel no XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, realizado pela ABEQ, com organização da EEL/USP/Lorena, no período de 24 a 27 de setembro de 2006 em Santos, São Paulo.

Marilo

Próf. Dr. Márcelo Mártins Seckler Presidente da Associação Brasileira de Engenharia Química - Abeq

Prof. Dr. Messias Borges Silva Presidente da Comissão Organizadora do XVI Cobeq

REALIZAÇÃO





Prof^a. Dr^a Heizir Ferreira de Castro Presidente da Comissão Científica do XVI Cobeq

ORGANIZAÇÃO



