



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ALANDERSON ARTHU ARAÚJO ALVES

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PREDITIVOS PARA O CÁLCULO DA
VISCOSIDADE DINÂMICA DE ÉSTERES PRESENTES NO BIODIESEL**

MOSSORÓ

2020

ALANDERSON ARTHUR ARAÚJO ALVES

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PREDITIVOS PARA O CÁLCULO DA
VISCOSIDADE DINÂMICA DE ÉSTERES PRESENTES NO BIODIESEL**

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo

MOSSORÓ

2020

©Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

A474a Alves , Alanderson Arthu Araújo.
 AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PREDITIVOS PARA O CÁLCULO
 DA VISCOSIDADE DINÂMICA DE ÉSTERES PRESENTES NO
 BIODIESEL / Alanderson Arthu Araújo Alves . - 61.
 2020 f. : il.

 Orientadora: Frederico Ribeiro do Carmo.
 Monografia (graduação) - Universidade Federal
 Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia
 Química, 61.

 1. Biodiesel; . 2. Viscosidade dinâmica;. 3.
 Métodos preditivos. . I. do Carmo, Frederico
 Ribeiro , orient. II. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

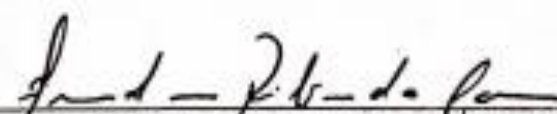
ALANDERSON ARTHUR ARAÚJO ALVES

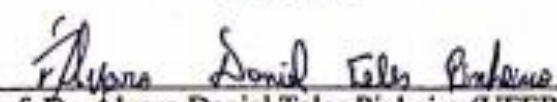
**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PREDITIVOS PARA O CÁLCULO DA VISCOSIDADE
DINÂMICA DE ÉSTERES PRESENTES NO BIODIESEL**

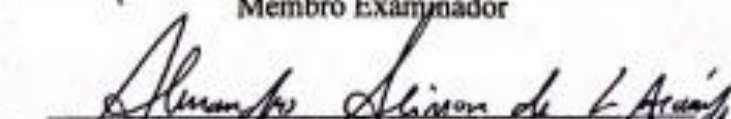
Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como requisito
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Defendida em: 28 / 01 / 2020.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo (UFERSA)
Presidente


Prof. Dr. Alvaro Daniel Teles Pinheiro (UFERSA)
Membro Examinador


Prof. Dr. Alessandro Alisson de Lemos Araújo (UFERSA)
Membro Examinador

Aos meus Familiares.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me servido como base para toda essa difícil caminhada, e por ter me concedido toda a sabedoria, motivação e força para conquistar os meus objetivos. Agradeço também aos meus pais, Arinaldo Alves e Maria Liliane Santos de Araújo Alves, por todo o carinho, amor, atenção e principalmente por ter me dado todo o estudo e a educação necessária, pois sem isso, não teria chegado até aqui.

Agradeço também aos meus avós paternos e a minha avó materna, Cremilda Francisca dos Santos, por todo o apoio e força, aos meus irmãos Arinaldo Alves Filho e Amanda Luanna de Araújo Alves, por me conceder toda a ajuda necessária.

A minha namorada Thais Oliveira, por todo o apoio, carinho, motivação e ajuda nos momentos difíceis dessa jornada, muito obrigado.

Aos meus amigos e companheiros, que dividiram momentos únicos na passagem pelo UFERSA campus Angicos: Junior Lima, Guilherme Lopes, Johnata Rocha, Renan toscano, Guilherme Lucena e Mateus Moraes, grato pelos bons momentos compartilhados durante essa amizade e pela ajuda ao atravessar todas as dificuldades encontradas durante o curso. Agradeço também as novas amizades adquiridas na engenharia química, e que compartilharam inúmeras fases durante todo o curso: Larícia Nogueira, Luara Moraes, Mylla Monteiro e Mayara Raquel. Aos meus amigos que sempre ajudaram no que precisei Peterson Yamagushi e Hugo Anderson. Obrigado a todos.

Agradeço imensamente aos meus amigos Mateus Andrade e Maxwell Silva, por toda a ajuda durante a graduação e por todos os momentos vividos e também a minha eterna amiga Zaira Cruz (*in. Memoriam*) que durante sua passagem sempre trouxe alegria e descontração a todos.

Ao meu orientador Frederico Ribeiro do Carmo, por todo o tempo concedido a pesquisa e por toda sua ajuda, atribuindo seus conhecimentos técnicos e práticos para ajudar. E a todos os professores da Engenharia Química que passaram o máximo de seus conhecimentos. Grato a todos.

Por fim, a todos que contribuíram de qualquer forma para a realização deste trabalho.

“O segredo de qualquer conquista é a coisa mais simples do mundo: saber o que fazer com ela. ”

(Desconhecido)

RESUMO

A Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) estabelece metas anuais compulsórias de descarbonização para o setor de combustíveis, de forma a incentivar o aumento da produção e da participação de biocombustíveis na matriz energética de transporte no Brasil. Em relação ao óleo diesel do petróleo, o biodiesel aparece como seu substituto mais viável até o momento. Neste sentido, percebe-se a necessidade da intensificação de pesquisas que avaliem os prós e contras de substituir o diesel do petróleo pelo biodiesel. A viscosidade é uma propriedade que desempenha papel importante nos processos de formação de spray e lubricidade do combustível nos motores diesel, e esta importância da viscosidade pode ser bem visualizada quando se leva para aspectos de danos em motores, uma vez que a viscosidade deve ser projetada para fluir livremente em sua menor temperatura operacional e se isso não for seguido problemas como baixa e alta viscosidade podem causar danos como vazamento no sistema de combustível. Neste sentido, foi desenvolvido um estudo que tem por finalidade avaliar métodos preditivos para a estimativa da viscosidade dinâmica de ésteres presentes no biodiesel, uma vez que dados experimentais nem sempre são possíveis de serem obtidos. Ao todo, foram avaliados 9 métodos preditivos, os quais são baseados nos conceitos de Contribuição de Grupos e/ou no Princípio dos Estados Correspondentes.

Palavras-chave: Biodiesel; Viscosidade dinâmica; Métodos preditivos.

ABSTRACT

The National Biofuels Policy (RenovaBio) establishes mandatory annual decarbonization targets for the fuel sector, in order to encourage an increase in the production and participation of biofuels in the energy matrix of transportation in Brazil. In relation to petroleum diesel oil, biodiesel appears as its most viable substitute to date. In this sense, there is a need to intensify research to assess the pros and cons of replacing petroleum diesel with biodiesel. Viscosity is a property that plays an important role in the processes of formation of spray and fuel lubricity in diesel engines, and this importance of viscosity can be well visualized when it leads to aspects of engine damage, since the viscosity must be projected to flow freely at its lowest operating temperature and if this is not followed problems such as low and high viscosity can cause damage such as leakage in the fuel system. In this sense, a study was developed that aims to evaluate predictive methods for estimating the dynamic viscosity of esters present in biodiesel, since experimental data are not always possible to be obtained. Altogether, 9 predictive methods were evaluated, which are based on the concepts of Group Contribution and / or the Principle of Corresponding States.

Keywords: Biodiesel; Dynamic viscosity; Predictive methods.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração representando a moeda de carbono, justamente com a logomarca da RenovaBio.	17
Figura 2: Reação de produção do Biodiesel.	19
Figura 3: Principais matérias-primas do biodiesel utilizadas no Brasil por disponibilidade de região.	20
Figura 4: Grupos que formam o Metil Caproate.	22
Figura 5: Comparativo entre viscosidade de dois Fluidos distintos nomeado como A e B.	24
Figura 6: Viscosímetro capilar.	26
Figura 7: Imagem de um viscosímetro de orifício com adaptadores de diferentes diâmetros de orifício.	27
Figura 8: Imagem de um viscosímetro rotacional.	28
Figura 9: Aparato experimental e equação para a obtenção da viscosidade pelo viscosímetro do tipo de esfera.	28
Figura 10: Viscosímetro SVM 3000 Stabinger, de fabricação da Anton Par.	29
Figura 11: Imagem ilustrativa da metodologia para a formulação do banco de dados.	30
Figura 12: Fluxograma da metodologia utilizada.	35

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Projeção de Ofertas de CBIOS por Biocombustível.	16
Gráfico 2: Desvios relativos do método de Ceriani-Gonçalves-Coutinho considerando a incerteza experimental proposta para ésteres metílicos.	44
Gráfico 3: Desvios relativos do método de Nannoolal <i>et al.</i> considerando a incerteza experimental proposta para ésteres metílicos.	45
Gráfico 4: Comportamento do método CGC na previsão do par homólogo ME-C11: 0 / ME-C12: 0..	46
Gráfico 5: Comportamento do método HST na previsão do par homólogo ME-C18: 3 / ME-C19:3. ..	47
Gráfico 6: Comportamento do método CGC na previsão do par ME-C16: 1 / EE-C16:1.	48
Gráfico 7: Comportamento do método HST na previsão do par ME-C18: 1 / EE-C18:1.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Componentes que foram introduzidos no banco de dados e suas informações.	31
Tabela 2: Métodos utilizados para o cálculo da viscosidade dinâmica dos ésteres e seus respectivos dados de entrada.	32
Tabela 3: Métodos utilizados para a estimativas das propriedades citadas.	32
Tabela 4: Resultados obtidos na predições dos compostos que compõem o banco de dados.	40
Tabela 4: Resultados obtidos na predições dos compostos que compõem o banco de dados (continuação).	41
Tabela 5: Resultados da avaliação de pacotes, onde, apresenta por ordem de classificação, os cinco melhores pacotes de métodos.	45

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Matérias primas utilizadas na produção do biodiesel.	20
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis
CBIO	Crédito de Descarbonização
MME	Ministério de Minas e Energia
CG	Contribuição de grupos
PEC	Princípio dos estados correspondentes
ME	Ésteres metílicos
EE	Ésteres etílicos
MDRA	Média dos desvios relativos absolutos
DR	Desvio relativo
DRA	Desvio relativo absoluto
CGC	Método de Ceriani-Gonçalves-Coutinho
YPP	Método Yinghua-Peisheng-Ping
HST	Método de Hsu/Sheu/Tu
LS	Método de Letsou/Stiel
JR	Método de Joback/Reind
OE	Método de Orrick/Erbar

Sumário

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	18
1.1.1 OBJETIVO GERAL	18
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2. CONCEITOS PRELIMINARES	19
2.1 BIODIESEL	19
2.2 ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES	21
2.2.1 CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS	22
2.2.2 PRINCÍPIO DOS ESTADOS CORRESPONDENTES	23
3. VISCOSIDADE DINÂMICA DE ÉSTERES PRESENTES NO BIODIESEL	23
3.1 VISÃO GERAL: VISCOSIDADE DINÂMICA	24
3.2 IMPORTÂNCIA DA VISCOSIDADE EM MOTORES	25
3.3 FORMAS DE MESURAR A VISCOSIDADE	25
3.3.1 VISCOSÍMETRO CAPILAR	25
3.3.2 VISCOSÍMETRO DE ORIFÍCIO	26
3.3.3 VISCOSÍMETRO ROTACIONAL	27
3.3.4 VISCOSÍMETRO DE ESFERA	28
3.3.5 SVM 3000	29
4. METODOLOGIA	30
4.1 FORMULAÇÃO DO BANCO DE DADOS	30
4.2 AVALIAÇÃO DOS MODELOS PREDITIVOS PARA A VISCOSIDADE DINÂMICA DE ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS	31
4.2.1 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DE PRECISÃO DOS MÉTODOS ESTUDADOS	33
4.2.2 AVALIAÇÕES DE PACOTES	33
4.3 AVALIAÇÃO DA CONSISTÊNCIA DOS MODELOS PREDITIVOS PARA A VISCOSIDADE DINÂMICA DE ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS	34
4.3.1 ANÁLISE DE SÉRIES HOMÓLOGAS	34
4.3.2 ANÁLISE DE PARES METIL ÉSTER/ÉTIL ÉSTER	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DOS MODELOS PREDITIVOS PARA A VISCOSIDADE DINÂMICA DE ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS	36

5.2 RESULTADOS DA CONSISTÊNCIA DOS MODELOS PREDITIVOS PARA A VISCOSIDADE DINÂMICA DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS	46
<u>6. CONCLUSÃO</u>	<u>50</u>
<u>7. REFERÊNCIAS</u>	<u>51</u>
<u>APÊNDICES</u>	<u>57</u>
APÊNDICE A	57
APÊNDICE B	59
<u>ANEXOS</u>	<u>61</u>
ANEXO 1	61

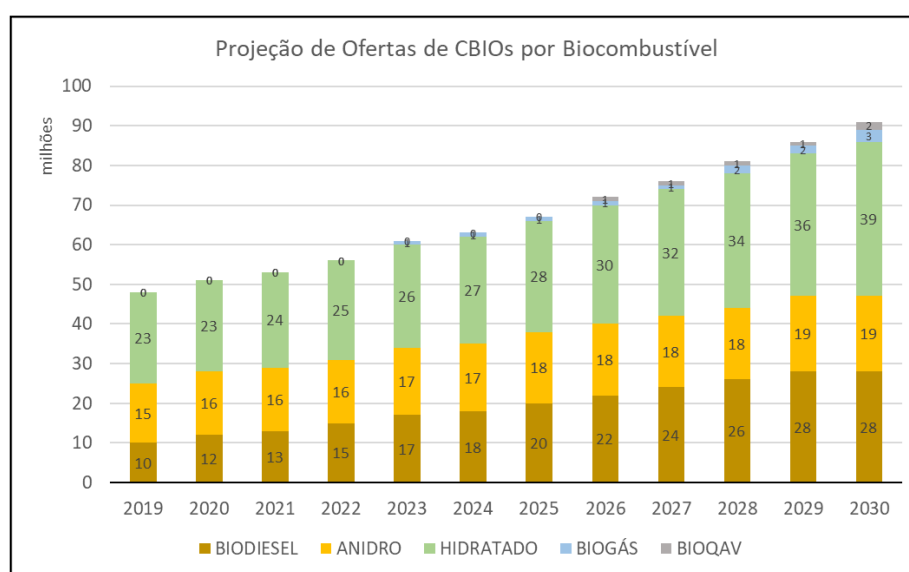
1. INTRODUÇÃO

Em 2017 foi instituída a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), que faz parte integrante da política energética nacional no que se trata a Lei nº 9.478/2017. A RenovaBio foi promulgada pela Lei nº 13.576/2017, e segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) possui os seguintes objetivos:

- Fornecer uma importante contribuição para o cumprimento dos compromissos determinados pelo Brasil no âmbito do Acordo de Paris;
- Promover a adequada expansão dos biocombustíveis na matriz energética, com ênfase na regularidade do abastecimento de combustíveis;
- Assegurar previsibilidade para o mercado de combustíveis, induzindo ganhos de eficiência energética e de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa na produção, comercialização e uso de biocombustíveis.

A grande novidade desta Lei é a instauração dos créditos de descarbonização, os chamados CBios, que serão negociados em bolsa. Cada CBio vai equivaler a uma tonelada de carbono que deixará de ser lançada na atmosfera e, até 2028, estima-se que a matriz de combustíveis no país reduzirá em 10% as suas emissões de carbono. O MME (Ministério de Minas e Energia) espera que até 2030 sejam comercializados, em bolsa, algo próximo de 590 milhões de CBios, com volume médio de R\$ 2,6 bilhões de reais por ano. Esta projeção pode ser visualizada no Gráfico 1 (CHIAPPINI, 2019).

Gráfico 1: Projeção de Ofertas de CBIOS por Biocombustível.



Fonte: MME, 2019. Disponível em: < <http://www.mme.gov.br/>>. Acessado em 08 de janeiro de 2020 (Adaptado).

A principal inovação da RenovaBio, apontada por Grassi e Pereira (2019), é que em comparação com programas equivalentes em outros países, foi considerar no sistema vários biocombustíveis, permitindo que os produtores "minerem" CBIOs. Assim com esta nova Lei os produtores e distribuidores de biocombustíveis, irão diretamente ao mercado financeiro (bolsa de valores) onde será negociado livremente. Ou seja, o CBIO é um tipo de moeda que podem ser altamente valorizados no mercado secundário, como as moedas virtuais, mas com a vantagem de ter um lastro virtuoso, que é a mitigação de gases de efeito estufa na atmosfera (GRASSI; PEREIRA, 2019).

Figura 1: Ilustração representando a moeda de carbono, justamente com a logomarca da RenovaBio.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Com isso ocorre um aumento no fator de incentivo para produzir maiores volumes de biocombustíveis e um destes que estão incluídos na valorização da RenovaBio é o biodiesel, como mostrado anteriormente no Gráfico 1, que mostra que o mesmo possui um vasto potencial de crescimento. Evangelista (2018) definiu o biodiesel como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos que pode ser utilizada de forma alternativa ou complementar ao óleo diesel de origem mineral e entre as suas principais características, destacam-se o fato de ser renovável e de gerar emissões menos poluentes em comparação com o diesel convencional.

Assim é de suma importância o conhecimento de propriedades físicas e termodinâmicas do biodiesel, pois novas pesquisas para o desenvolvimento destes combustíveis são necessárias. Estas propriedades servem como parâmetro de entrada em sistemas de combustão, e essas informações são essenciais para o desenvolvimento de novos processos e para a otimização dos processos existentes envolvendo a combustão desses combustíveis (EVANGELISTA; DO CARMO; SANT'ANA, 2017; FEITOSA, 2010).

Destaca-se que uma das propriedades mais importantes nos combustíveis é a viscosidade, ela tem importância fundamental, pois ela afeta na qualidade da atomização, no tamanho da gota do combustível, até mesmo na penetração de jatos, e todos esses aspectos influenciam diretamente na combustão (BARABÁS; TODORÚN, 2009;). A importância da viscosidade pode ser bem visualizada quando se leva para aspectos de danos em motores, uma vez que a viscosidade deve ser projetada para fluir livremente em sua menor temperatura operacional e se isso não for seguido, problemas como baixa e alta viscosidade podem causar danos como vazamento no sistema de combustível, uma fraca atomização do combustível, incrustações, entre outros problemas (BARABÁS; TODORÚN, 2011).

Tendo isso e sabendo da dificuldade na obtenção de dados experimentais confiáveis de viscosidade (ZHAO et al., 2016), a utilização de métodos preditivos torna-se imperativa. (DO CARMO et al., 2014). O objetivo do trabalho é avaliar os métodos preditivos presentes no suplemento para Excel OCTOPUS, criado por do Carmo e Evangelista (2017), para o cálculo da viscosidade dinâmica de ésteres presentes no biodiesel, uma vez que diante de tudo isto a utilização dos modelos preditivos é considerada uma boa saída para esta dificuldade de obtenção de dados e também uma forma viável de se obter dados de propriedades para simulações de processos envolvendo o biodiesel.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a precisão e a consistência física de modelos para viscosidade dinâmica, afim de sugerir o melhor método para predizer tal propriedade.

1.1.2 Objetivos específicos

- Desenvolver um banco de dados experimentais de viscosidade de ésteres presentes no biodiesel em um amplo intervalo de temperatura a pressão ambiente.
- Avaliar os métodos preditivos encontrados na literatura.

- Analisar os modelos quanto a precisão e consistência física.
- Elaborar uma matriz de decisão para a indicação dos melhores métodos a serem utilizados, de acordo com o tipo de biodiesel.

2. CONCEITOS PRELIMINARES

2.1 Biodiesel

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos em conjunto com outra de um álcool de cadeia curta, obtido frequentemente pelo processo de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais (SANTOS, 2008; NOGUEIRA JR. *et al.*, 2010). Os ésteres presentes no biodiesel possuem cadeias variadas, trazendo assim variações de compostos de acordo com sua matéria prima.

Como dito, a transesterificação que se trata de um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos (VARGAS *et al.*, 1998). Neste processo um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (Figura 2).

Figura 2: Reação de produção do Biodiesel.



Fonte: SUAREZ *et al.*, 2007 (Adaptado)

As principais fontes de triglicerídeos são óleos vegetais e gordura animal. Quanto ao álcool, os principais utilizados são o metanol e o etanol. A escolha da matéria prima utilizada para a produção do biodiesel pode depender de alguns fatores, como: rendimento, disponibilidade (abundância na região), custo, etc. Algumas matérias primas utilizadas para a produção do combustível e suas respectivas regiões de produção, estão dispostas na Figura 3 e no Quadro 1 são apresentados variados exemplos de matérias primas com esta finalidade.

Figura 3: Principais matérias-primas do biodiesel utilizadas no Brasil por disponibilidade de região.



Fonte: BIODIESELBR, 2011. Disponível em: < <https://www.biodieselbr.com/> >. Acessado em 06 de janeiro de 2020.

Quadro 1: Matérias primas utilizadas na produção do biodiesel.

Óleos vegetais comestíveis	Óleos vegetais não- comestíveis	Origem animal	Outras fontes
Soja	<i>Jatropha curcas</i>	Banha de porco	Bactérias
Açafrão-bastardo	Mahua (<i>Madhuca indica</i>)	Sebo bovino	Algas (cianobactérias)
Farelo de arroz	Pongamia	Gordura de aves	Choupo
Cevada	Camelina	Óleo de peixe	Fungos
Gergelim	Algodão		
Amendoim	Karanja		
Sorgo	Cumaru		
Trigo	<i>Cynara cardunculus</i>		
Milho	<i>Abutilon muticum</i>		
Coco	Neem		
Canola	Jojoba		
Palma	Acácia-branca		
Girassol	Semente do Tabaco		
Café	Semente do maracujá		
Mamona			

Fonte: ATABANI et al (2012).

O biodiesel é uma forma de combustível muito vantajosa e sua introdução no mercado como substituinte do diesel já vem acontecendo, uma vez que no mesmo pode ser adicionado com poucos ou até mesmo sem alterações em motores de combustão (YAMANE, 2001; FEITOSA, 2010). Entre algumas vantagens que justificam esse potencial, pode-se destacar:

- É uma forma de energia renovável, uma vez que no Brasil há uma enorme variedade de oleaginosas e o dióxido de carbono gerado na combustão é reciclado pela fotossíntese realizada durante o crescimento das matérias-primas, o que pode contribuir para uma redução de até 78% na emissão deste gás.
- O biodiesel é um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor devido ao seu maior número de cetano e maior ponto de fulgor, o que lhe confere maior segurança de transporte, manuseio e armazenamento.
- Tem fácil transporte e armazenamento, devido ao seu menor risco de explosão.
- A viabilidade do uso direto foi comprovada na avaliação dos componentes do motor, que não apresentou qualquer tipo de resíduo que comprometesse o desempenho (RAMADHAS; JAYARAJ; MURALEEDHARAN, 2004; PETERSON; HUSTRULID, 1998).

Porém o biodiesel também possui algumas desvantagens quando comparado com combustíveis fósseis, que é o caso do petrodiesel. Uma destas desvantagens é seu custo de produção ainda ser mais elevado que o citado e sua competição com indústrias de alimentos, gerando assim “leilões” com a matéria prima (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008; FIROZ, 2017). Segundo Firoz (2017) o biodiesel pode trazer uma certa segurança energética, porém é necessário um aprimoramento nesse combustível.

2.2 Estimativa de propriedades

A simulação de processos tem sido imprescindível para o projeto e otimização nas indústrias química, petroquímica, farmacêutica, alimentícia entre outras (EVANGELISTA, 2018). E juntamente a isso vem a importância/necessidade de propriedades termodinâmicas como viscosidade, densidade, tensão superficial entre outras. Isto ocorre porque propriedades como as citadas são fundamentais nas equações de projetos de equipamentos de engenharia.

Sabendo disto e de conhecimento que quando uma propriedade de um componente é requerida há basicamente três formas de obtê-la: (a) consultando banco de dados ou a literatura aberta, (b) obtendo-a através de ensaios de laboratório e (c) aplicando métodos preditivos (CUNICO et al., 2013; DO CARMO, F. R., 2014). É de conhecimento que há uma

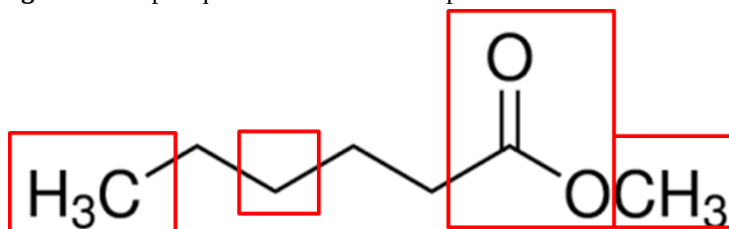
disponibilidade pequena na literatura de dados dos compostos estudados neste trabalho (componentes do biodiesel), e também que a obtenção de dados de maneira experimental é difícil, uma vez que, a aquisição de equipamentos que geram estas informações requer um alto investimento financeiro, tornando assim economicamente inviável (dependendo da situação).

Com isso a utilização de uma metodologia preditiva que relate dados de maneira rápida, confiável e economicamente viável é bastante conveniente sua introdução. Neste trabalho, dois tipos de conceito de predição de propriedades foram utilizados: métodos de contribuição de grupos (CG) e métodos baseados no princípio dos estados correspondentes (PEC). A fundamentação e as características de cada conceito são apresentadas nos tópicos a seguir e os modelos preditivos que atribuem cada conceito e seus determinados dados de entrada necessários para cada um serão apresentados ao decorrer deste trabalho.

2.2.1 Contribuição de grupos

O conceito de contribuição de grupos nada mais é do que subdividir a molécula em parcelas, onde cada parte desta possui uma determinada contribuição previamente estabelecida. Um exemplo pode ser observado na Figura 4, onde cada retângulo vermelho significa uma parcela de contribuição.

Figura 4: Grupos que formam o Metil Caproate.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A molécula da Figura 4 se trata do metil caproate que é composta dos grupos três grupos distintos o CH_2 , CH_3 e o COO (Grupo éster), cada grupo deste possui seu valor especificado que quando somados apresenta o valor da propriedade. Na literatura existem diversos métodos deste tipo de conceito, para componentes puros e propriedades diversas.

2.2.2 Princípio dos estados correspondentes

O princípio dos Estados Correspondentes (PEC) foi afirmado por van der Waals em 1873 e diz: “As substâncias se comportam da mesma forma nos mesmos estados reduzidos. Substâncias nos mesmos estados reduzidos estão nos estados correspondentes.” (ADEWUMI, 2019).

Ou seja, com isso van der Waals quis dizer que substâncias em seus estados correspondentes se comportam da mesma forma. Para exemplificar de uma melhor forma as condições reduzidas (Π_r) de uma propriedade Π como um valor em condição qualquer, Π , em razão com o valor da mesma propriedade na condição crítica, Π_c , pode ser visto na equação 1:

$$\pi_r = \frac{\pi}{\pi_c} \quad (1)$$

Onde Π pode ser propriedades como P , V , T (pressão, volume e temperatura) sob uma determinada condição; Π_c é o valor da propriedade na condição crítica, ou seja, no ponto crítico (P_c, T_c, V_c); Π_r é a propriedade reduzida.

Para melhor explicar as Equações 2,3 e 4 mostraram exemplos de propriedades reduzidas para três propriedades distintas.

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2)$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (3)$$

$$Z_r = \frac{Z}{Z_c} \quad (4)$$

Onde, T é a temperatura; P a pressão; Z o fator de compressibilidade.

3. VISCOSIDADE DINÂMICA DE ÉSTERES PRESENTES NO BIODIESEL

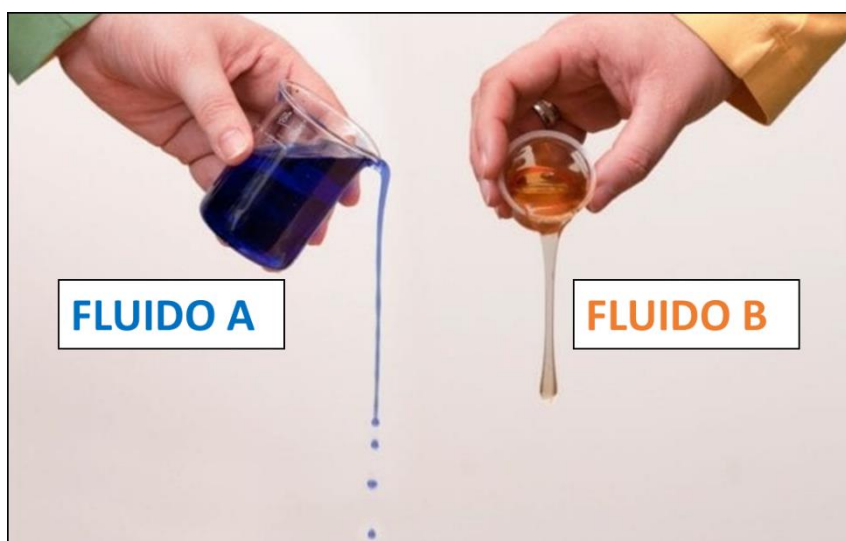
Como já explanado, para obter um combustível de qualidade é necessário que suas propriedades estejam normatizadas de maneira coerente e adequada, e isso está conectado aos valores de suas determinadas propriedades físico-químicas. No presente trabalho o estudo é voltado para a viscosidade dinâmica.

3.1 Visão Geral: viscosidade dinâmica

A viscosidade de qualquer fluido é dada pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, em outras palavras nos informa que esta propriedade se trata da resistência de um fluido ao escoamento (ZUNIGA et al., 2011).

Pode-se dizer que a viscosidade corresponde ao atrito interno nos fluidos devido às interações intermoleculares, sendo geralmente em função da temperatura. É bastante comum relacionar a viscosidade com a percepção à “grossura”, ou resistência ao despejamento. Viscosidade descreve a resistência interna do material para fluir e deve ser entendida como a medida do atrito do fluido. Desta forma, quando se diz “este fluido A é mais fino que um fluido B”, significa que este material tem uma baixa viscosidade em relação ao comparado isto pode ser bem evidenciado na Figura 5.

Figura 5: Comparativo entre viscosidade de dois Fluidos distintos nomeado como A e B.



Fonte: LOBO, 2020. Disponível em: < <https://portallubes.com.br/>>. Acessado em 03 de janeiro de 2020 (Adaptado).

Ainda explanando alguns aspectos gerais a respeito da viscosidade, vale citar que existem dois tipos de viscosidade, a dinâmica e a cinemática. A dinâmica é definida como a força tangencial por unidade de área necessária para mover um plano horizontal em relação a outro plano. Já a viscosidade cinemática pode ser obtida dividindo a viscosidade absoluta (dinâmica) de um fluido pela densidade de massa do fluido (Engineering ToolBox, 2003).

3.2 Importância da viscosidade em motores

Como já dito as propriedades termofísicas tem bastante influência nos combustíveis. E a viscosidade não fica para trás, em motores do tipo diesel, um dos efeitos que esta propriedade afeta é quando o combustível líquido é pulverizado em ar comprimido e atomizado em pequenas gotas próximas à saída do bico, o combustível líquido, geralmente, forma um spray em formato de cone na saída do bico e a viscosidade afeta este fenômeno, ou seja, ela influencia diretamente na penetração do combustível para a realização da combustão. (HEYWOOD, 1988; LI; SHEN; YU, 2010).

Outra interferência que a viscosidade pode causar em motores é quando o combustível possui um alto valor da propriedade, que como já abordado gera uma fraca atomização gerando assim um acúmulo de depósitos no motor afetando assim os requisitos de energia gerando desgaste da bomba de combustível e injetores (KINAST, 2003). Esta alta viscosidade também pode causar mais problemas no clima frio, porque a viscosidade aumenta com a diminuição da temperatura (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008).

3.3 Formas de medir a viscosidade

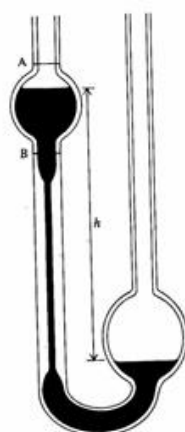
3.3.1 Viscosímetro capilar

O viscosímetro capilar é um instrumento laboratorial usado para medir a viscosidade ou espessura de qualquer líquido. Ele serve para medir o tempo que o líquido leva para chegar até o tubo de um pequeno diâmetro, que se chama tubo capilar. O tempo que o fluxo leva para fazer a passagem é diretamente dependente da viscosidade cinemática do líquido, e ambos podem ser convertidos diretamente para viscosidade pelo uso de um fator de conversão único para cada instrumento. O viscosímetro capilar geralmente necessita de uma temperatura específica, de modo que o viscosímetro capilar é usado em um banho de imersão em água com temperatura específica bem definida (SILVA; REIS; PAREDES, 2009).

O viscosímetro é comparado como se fosse o atrito interno do líquido, ou seja, o viscosímetro capilar é, portanto, uma propriedade importante dos fluidos. É um item necessário para fazer tintas, lubrificantes, ou para qualquer líquido precise ser transferido, agitado ou manipulado. Mas para fazer o processo de viscosímetro capilar, é necessário contar com a ajuda de profissionais capacitados, pois não é possível fazer o processo de forma manual ou sem algum aparato técnico, caso isso seja feito, pode correr o risco de o processo

de viscosímetro capilar não ser feito de forma correta (PAUL,1944; TZENTIS, 1969). E pode ser melhor explicito na Figura 6 que mostra o equipamento composto por um tubo principal (aquele à direita na imagem), através do qual o líquido é introduzido; o bulbo principal, com as marcas de nível A e B, onde é controlada a descida da amostra; a zona do capilar, logo abaixo do bulbo principal; e o bulbo secundária, que permite que o líquido seja armazenado sem a necessidade de um tubo muito longo.

Figura 6: Viscosímetro capilar.



Fonte: ROSTER, 2020. Disponível em: < <https://www.lojaroster.com.br>>. Acessado em 02 de janeiro de 2020.

Segundo TZENTIS (1969) a vantagem de empregar um viscosímetro capilar é que ele tem uma construção e operação mais simples do que outros tipos de viscosímetros e a principal desvantagem do viscosímetro capilar é que a distribuição de tensão no líquido no capilar não é uniforme, o que, por sua vez, exige que várias correções matemáticas sejam aplicadas aos valores medidos para obter verdadeiras propriedades de tensão. O viscosímetro desta invenção foi projetado especificamente para a investigação de fluidos viscosos não newtonianos, operando em uma ampla faixa de taxas de cisalhamento. Esses fluidos incluem vários óleos, xaropes e soluções de polímeros.

3.3.2 Viscosímetro de orifício

A viscosidade no viscosímetro de orifício é medida pelo tempo que um volume fixo de líquido gasta para escoar através de um orifício e normalmente empregado para determinar viscosidade de tintas, adesivos, óleos lubrificantes, etc (SILVA, 2009). Este instrumento pode ser visto na Figura 7.

Figura 7: Imagem de um viscosímetro de orifício com adaptadores de diferentes diâmetros de orifício.



Fonte: ROSTER, 2020. Disponível em: < <https://www.lojaroster.com.br>>. Acessado em 02 de janeiro de 2020.

O funcionamento do copo Ford se dá com um conjunto de orifícios-padrão feitos de bronze polido, estes orifícios de número 2, 3 e 4 são utilizados para medir líquidos de baixa viscosidade, na faixa de 20 a 310 centistokes, porém também possuem números de orifícios de 5, 6, 7 e 8 são usados para líquidos de viscosidade superior a 310 cst.

3.3.3 Viscosímetro Rotacional

A viscosidade é medida pela velocidade angular de uma parte móvel separada de uma parte fixa pelo líquido. A parte fixa é, em geral, a parede do próprio recipiente cilíndrico onde está o líquido como mostra a Figura 8 e a parte móvel pode ser no formato de palhetas ou um cilindro (SILVA, 2009; BARBER; MUENGER; VILLFORTH, 1955).

Figura 8: Imagem de um viscosímetro rotacional.

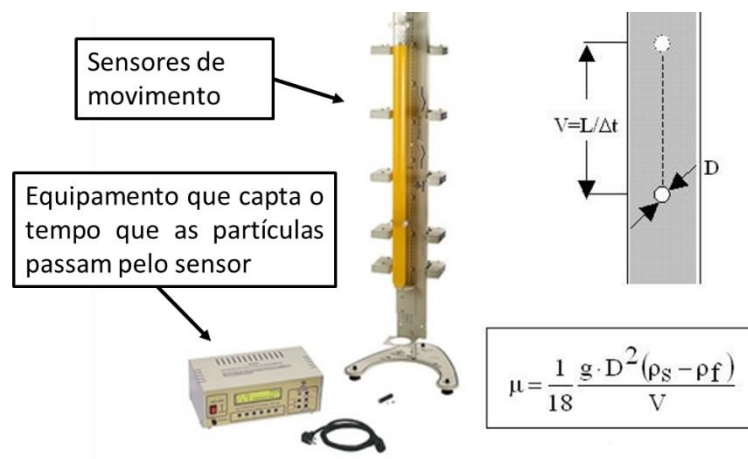


Fonte: ALIBABA, 2020. Disponível em: < <https://portuguese.alibaba.com/>>. Acessado em 04 de janeiro de 2020.

3.3.4 Viscosímetro de esfera

No viscosímetro de esfera a viscosidade é medida pela velocidade de queda de uma esfera dentro de um líquido colocado em um cilindro vertical de vidro, assim como mostra a Figura 9. A Figura abaixo mostra todo o aparato experimental para a obtenção da viscosidade.

Figura 9: Aparato experimental e equação para a obtenção da viscosidade pelo viscosímetro do tipo de esfera.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor

A imagem também mostra a equação necessária para a obtenção da propriedade. Esta é formada por: g , D , ρ_s , ρ_f e V que são, respectivamente, a aceleração da gravidade, o diâmetro da esfera, a densidade da esfera, a densidade do fluido e a velocidade terminal de queda livre.

3.3.5 SVM 3000

De acordo com o manual da Anton Par (fabricante do equipamento) o viscosímetro SVM 3000 Stabinger mede a viscosidade dinâmica e a densidade de óleos e combustíveis. A partir desse resultado, o viscosímetro calcula automaticamente a viscosidade cinemática e fornece resultados de medição equivalentes. O SVM 3000 é rápido, compacto e economiza energia, versátil em uso, com apenas pequenas quantidades de amostra e solventes necessários. Isso o torna o viscosímetro de alta precisão mais eficiente do mercado. Porém seu custo que é relativamente alto, o torna muitas vezes, inviável economicamente.

O princípio da medição deste viscosímetro, é a partir do princípio de Couette, com um tubo externo de rotação rápida e uma bobina de medição interna que gira mais lentamente.

Figura 10: Viscosímetro SVM 3000 Stabinger, de fabricação da Anton Par.



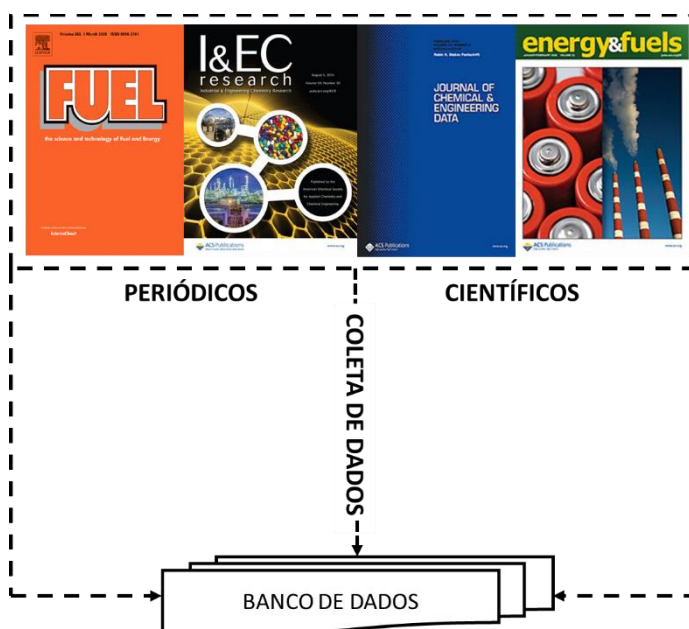
Fonte: PAR, 2015. Disponível em: < <http://www.metrohmsiam.com/> >. Acessado em 20 de janeiro de 2020.

4. METODOLOGIA

4.1 Formulação do banco de dados

Tendo consciência da legitimidade e importância de dados foi selecionado uma série de valores experimentais de viscosidade dinâmica (η) de Métil-ésteres (FAMES) e Etil-ésteres (FAEES), estes, coletados da literatura para que assim possa se formar um banco de dados, com componentes (FAMES e FAEES). A Figura 11 mostra uma imagem ilustrativa da metodologia utilizada.

Figura 11: Imagem ilustrativa da metodologia para a formulação do banco de dados.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Foram coletados mais de 800 dados experimentais de viscosidade dinâmica, distribuídos entre 27 ésteres distintos variando entre temperatura e pressão, porém, para um melhor refino de dados e analisando que alguns métodos de predição não estimem com precisão pressões diferentes da atmosférica foram selecionados apenas valores a esta pressão, reduzindo assim para 427 dados a serem analisados e estes estão compilados no banco de dados, onde os componentes estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Componentes que foram introduzidos no banco de dados e suas informações.

Componentes	acrônimo	quantidade		T _{Min} [K] ^a	T _{Máx} [K] ^a
		referências	dados		
Methyl Octanoate	ME-C8:0	1	15	283,15	353,2
Methyl Decanoate	ME-C10:0	2	25	293,15	363,2
Methyl Dodecanoate	ME-C12:0	2	21	302,15	353,2
Methyl Tetradecanoate	ME-C14:0	2	20	298,15	353,2
Methyl Hexadecanoate	ME-C16:0	1	12	308,15	363,2
Methyl Octadecanoate	ME-C18:0	1	11	313,15	363,2
Methyl Eicosanoate	ME-C20:0	1	11	323,15	373,2
Methyl Docosanoate	ME-C22:0	1	9	333,15	373,2
Methyl Tetracosanoate	ME-C24:0	1	8	338,15	378,2
Methyl Hexandec-9-enoate	ME-C16:1	1	18	278,15	363,2
Methyl (Z)-Octadec-9-enoate	ME-C18:1	1	15	283,15	353,2
Methyl (Z,Z)-Octadeca-9,12-dienoate	ME-C18:2	1	16	278,15	353,2
Methyl (Z,Z,Z)-Octadeca-9,12,15-trienoate	ME-C18:3	1	20	278,15	373,2
Methyl cis-11-Eicosenoate	ME-C20:1	1	20	278,15	373,2
Methyl (Z)-13-Docosenoate	ME-C22:1	1	18	278,15	363,2
Ethyl Hexanoate	EE-C6:0	2	11	293,15	358,2
Ethyl Heptanoate	EE-C7:0	1	5	312,73	352,7
Ethyl Octanoate	EE-C8:0	2	13	312,87	358,2
Ethyl Decanoate	EE-C10:0	2	23	283,15	353,2
Ethyl Dodecanoate	EE-C12:0	2	21	283,15	353,6
Ethyl Tetradecanoate	EE-C14:0	2	23	283,15	353,2
Ethyl Hexadecanoate	EE-C16:0	1	13	303,15	363,2
Ethyl Octadecanoate	EE-C18:0	1	11	313,15	363,2
Ethyl Icosanoate	EE-C20:0	1	12	318,15	373,2
Ethyl (Z)-Octadec-9-enoate	EE-C18:1	1	18	278,15	363,2
Ethyl (Z,Z)-Octadeca-9,12-dienoate	EE-C18:2	1	18	278,15	363,2
Ethyl (Z,Z,Z)-Octadeca-9,12,15-trienoate	EE-C18:3	1	20	278,15	373,2

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

^aT_{min}/T_{máx} denotam as temperaturas mínima/máxima nas quais os dados foram encontrados.

Como pode-se observar durante todo o trabalho foi adotada uma nomenclatura característica que denotam qual o éster abordado, ZE-Cx:y, onde o “Z” denota a classe do composto (ME- metil éster e EE- étil éster), o “E”, indica que é um éster e as letras, “x” e “y” modelo Cx:y denotam a quantidade de carbonos na cadeia principal do éster e y a quantidade de insaturações.

4.2 Avaliação dos modelos preditivos para a viscosidade dinâmica de ésteres metílicos e etílicos

Para a realização das predições por cada método estudado e de todas as manipulações, foi utilizado uma ferramenta computacional que trabalha em formato de suplemento do MS-Excel, denominada OCTOPUS (interface e alguma imagens do programa no Anexo 1), a qual foi

desenvolvida por Evangelista e do Carmo (2016). Esta ferramenta computacional consiste em uma biblioteca de métodos preditivos, sendo essencial para o desenvolvimento deste trabalho. Os métodos que serão avaliados estão descritos na Tabela 2, que também contém os dados de entrada para os cálculos das estimativas.

Tabela 2: Métodos utilizados para o cálculo da viscosidade dinâmica dos ésteres e seus respectivos dados de entrada.

Método	Abreviatura ^a	Conceito ^b	Parâmetros de entrada ^a						
			EM	Tb	Tc	Pc	MM	ω	DL
Joback/Reind (1987)	JR	CG	X				X		
Orrick/Erbar (2001)	OE	CG	X				X		
Thomas (1946)	Thomas	CG	X		X				X
Souders (1938)	Souders	CG	X				X		X
Hsu/Sheu/Tu (2002)	HST	CG	X				X		
Yinghua-Peisheng-Ping (2002)	YPP	CG	X	X			X		
Nannoolal et al. (2009)	Nannoolal	CG	X	X					
Ceriani-Gonçalves-Coutinho (2011)	CGC	CG	X				X		
Letsou/Stiel (1973)	LS	PEC	X		X	X	X	X	

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

^aEM: Estrutura molecular Tb: Temperatura de ebulição; Tc: Temperatura crítica; Pc: Pressão Crítica; ω : Fator acêntrico. ^bCG: Contribuição de grupos; PEC: Princípio dos estados correspondentes.

Alguns métodos como pode-se observar na Tabela 2 necessitam de propriedades características dos ésteres, sendo estas: propriedades críticas (Tc, Pc) dos compostos (temperatura e pressão), fator acêntrico (ω) e temperatura de normal de ebulição (Tb). Em alguns casos o valor experimental destas propriedades não é disposto na literatura, fazendo assim a necessidade de se obter de maneira preditiva. Para suprir este problema Evangelista et al. (2018), já haviam avaliado quais os melhores métodos para cada propriedade e suas sugestões foram seguidas. A Tabela 3 apresenta os métodos utilizados para cada propriedade.

Tabela 3: Métodos utilizados para a estimativas das propriedades citadas.

Propriedades	Classes	
	Metil éster	Etil éster
Temperatura normal de ebulição	Stein e Brown (1994)	Emami et al. (2009)
Temperatura crítica	Marrero e Gani (2001)	Ambrose (ref)
Pressão crítica	Joback e Reid (1987)	Marrero e Pardillo (1999)
Fator acêntrico	Constantinou e Gani (1994)	Constantinou e Gani (1994)

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Outra propriedade que também necessitou o uso de estimativa foi a densidade líquida, que são utilizadas nos métodos de Thomas (1946) e Souders (1938), para esta propriedade foi utilizada o método proposto por Pratas et al. (2010) este método foi proposto para componentes do biodiesel, aplicando-se assim ao estudo.

4.2.1 Avaliação estatística de precisão dos métodos estudados

Esta avaliação acontecerá da seguinte forma: comparações entre os valores coletados na literatura, estes que são baseados em análises experimentais e os valores estimados por cada método, para essa análise foi utilizado artifícios estáticos que impõe parâmetros para o cálculo destas comparações, entre valor experimental e calculado/estimado. E seguem as seguintes relações estatísticas:

$$\%DR = 100 * \frac{X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{calc}}}{X_i^{\text{exp}}} \quad (5)$$

$$\%DRA_i = 100 \left| \frac{X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{calc}}}{X_i^{\text{exp}}} \right| \quad (6)$$

$$\%DMRA (ME) = \frac{100}{N_{\text{data}}^{\text{ME}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{data}}^{\text{ME}}} \frac{\%ARD_i}{100} \quad (7)$$

$$\%DMRA (EE) = \frac{100}{N_{\text{data}}^{\text{EE}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{data}}^{\text{EE}}} \frac{\%ARD_i}{100} \quad (8)$$

onde X_i^{exp} e X_i^{calc} remetem as propriedades experimentais e calculadas, respectivamente. Já os termos $N_{\text{data}}^{\text{ME}}$ e $N_{\text{data}}^{\text{EE}}$ denotam aos números de dados experimentais que se possui dos Metil ésteres (ME) e Etil ésteres (EE), respectivamente.

4.2.2 Avaliações de pacotes

Após a análise de precisão, e já com o conhecimento dos métodos mais precisos para a propriedade estudada foram criados pacotes de métodos. Estes pacotes consistem em formar a melhor combinação possível dos modelos estudados, uma vez que um método pode prever

melhor para componentes insaturados do que saturados, assim como também pode existir algum modelo que prediz com mais precisão para ME do que para EE ou vise versa.

Assim, a partir disso foram criados pacotes de modelos “n x n” onde “n” denota o número de métodos avaliados. O pacote (i – j) é a combinação entre métodos preditivos em que “i” representa um método e “j” outro método, ou o mesmo. A precisão global de cada uma das combinações foi calculada utilizando a relação abaixo:

$$\%DMRA(i - j) = \left(\frac{100}{N_{\text{dados,exp}}^{\text{total}}} \right) \left(\sum_{k=1}^{N_{\text{dados,exp}}^{\text{ME}}} \left| \frac{X_k^{\text{exp}} - X_k^{\text{calc}}}{X_k^{\text{exp}}} \right| + \sum_{k=1}^{N_{\text{dados,exp}}^{\text{EE}}} \left| \frac{X_k^{\text{exp}} - X_k^{\text{calc}}}{X_k^{\text{exp}}} \right| \right) \quad (9)$$

Onde $N_{\text{dados,exp}}^{\text{total}} = N_{\text{dados,exp}}^{\text{ME}} + N_{\text{dados,exp}}^{\text{EE}}$. Após todos os cálculos dos DMRA dos pacotes, prosseguiu-se para próxima análise.

4.3 Avaliação da consistência dos modelos preditivos para a viscosidade dinâmica de ésteres metílicos e etílicos

A avaliação de consistência é a forma de avaliar a confiabilidade física dos métodos, nesta avaliação será submetido aos métodos avaliações empíricas esperadas. Tomando a definição de empírica em dicionários eletrônicos se trata de fatos que se apoia somente em experiências vividas, na observação de coisas, e não em teorias e métodos científicos. Ou seja, nestes testes foram utilizados de observações a tendências que ocorrem no cotidiano experimental.

4.3.1 Análise de séries homólogas

Esta primeira avaliação se trata das séries homólogas que relaciona dois compostos na mesma temperatura sendo um de cadeia menor comparado com o de cadeia posterior, como mostra a relação abaixo:

$$\eta_{i+1} > \eta_i \text{ a uma mesma temperatura;} \quad (10)$$

onde (i + 1) e i denotam membros adjacentes de uma série homóloga. . Neste teste uma incerteza de 15% foi adotada, com base na recomendação da literatura. (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987;). Estes testes serviram para classificar os métodos entre fisicamente consistentes ou

fisicamente inconsistentes, porém para que o método preditivo seja consistente que é o desejado, o mesmo deve relatar previsões dentro do limite predefinido de confiabilidade, e também precisa provar ser fisicamente consistente com as restrições empíricas para uma determinada propriedade.

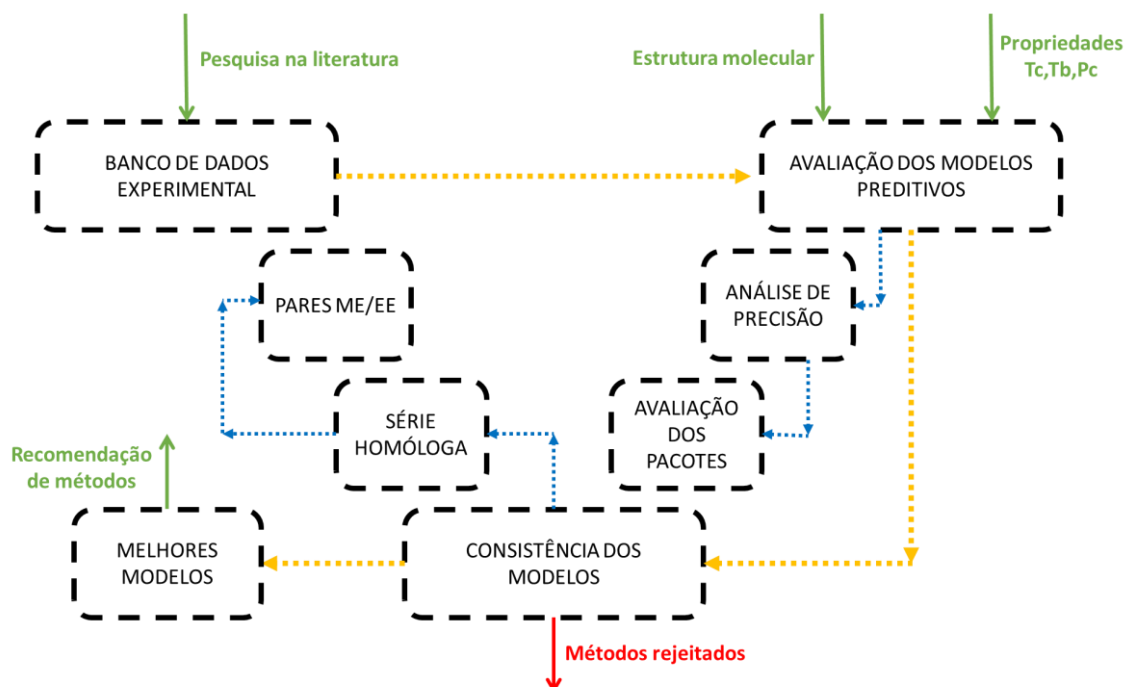
4.3.2 Análise de pares metil éster/etil éster

Nesta análise foram relacionados pares ME/EE de mesma cadeia principal onde, segundo o empirismo a viscosidade do etil éster deve ser maior que a viscosidade do metil éster, como mostra a Equação abaixo.

$$\eta_{(EE-C_{x,y})} > \eta_{(ME-C_{x,y})} \quad (11)$$

onde ME - C_x: y e EE - C_x: y são ésteres metílicos e etílicos respectivamente. E em C_x: y, x e y indicam o número de carbonos e ligações duplas na cadeia, respectivamente. De forma análoga a mesma incerteza de 15% foi adotada para este teste.

Figura 12: Fluxograma da metodologia utilizada.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados da avaliação dos modelos preditivos para a viscosidade dinâmica de ésteres metílicos e etílicos

As estimativas para os métodos presentes na Tabela 2 foi realizada como descrito na metodologia para as variações de temperaturas mostrada na Tabela 1. As avaliações dos desempenhos de cada método por componente em estudo estão expostas na Tabela 4. A avaliação do desempenho foi feita por teste estatístico o % DMRA.

De modo geral o método de Ceriani-Gonçalves-Coutinho (2011) foi o que obteve o melhor desempenho para estimar ambas as classes estudadas, isso ocorre por que o método de CGC foi desenvolvido para estes tipos de componentes (ME e EE) então é de se esperar que sua estimativa seja de alta precisão, uma vez que o mesmo é próprio para cálculos de ésteres de biodiesel em função da temperatura. Já o método de Letsou/Stiel (1973), obteve problemas em suas medidas, enquanto que o de LS foi constatado que para os componentes estudados apresentou baixa precisão (erro total em média 70%) por este problema pode ser explicado pelo fato de que o método proposto por Athena Letsou e Leonard L. Stiel (1973) ter sido desenvolvido para prever a viscosidade de líquidos não-polares saturados em pressões elevadas e todos os dados analisados são a pressão atmosférica.

Um outro método que obteve restrição na predição foi o método de Hsu/Sheu/Tu (2002), este método apresentou erros na ordem de 10^8 para compostos insaturados, tornando assim o método impreciso para tais compostos, uma provável explicação para este fato, é o número de dados insaturados presentes na regressão do método uma vez que de maneira geral um método preditivo é uma equação com os parâmetros desta equação regredidos e isto está relacionado a quantidade de dados experimentais. Outros métodos também apresentaram imprecisão, um deles é o de Thomas onde pode ser devido ao mesmo motivo, por outro provável motivo é o fato de um dos dados de entrada ser a densidade do líquido e a propriedade utilizada foi uma estimada, ou seja, uma estimativa é um dado de entrada de outra estimativa ocorrendo assim um erro dentro de outro, aumentando assim a imprecisão de alguns métodos. Os resultados como % AARD, %RD mínimo e máximo, podem ser visualizados na Tabela 4 logo abaixo.

Tabela 4: Resultados obtidos nas predições dos compostos que compõem o banco de dados.

FAAE	Joback/Reid			Orrick/Erbar			Thomas			Souders			Hsu/Sheu/Tu			Yinghua-Peisheng-Ping			Ceriani-Gonçalves-Coutinho			Nannoolal et al.			Letsou/Stiel		
	%DR		%MDRA	%DR		%MDRA	%DR		%MDRA	%DR		%MDRA	%DR		%MDRA	%DR		%MDRA	%DR		%MDRA	%DR		%MDRA	%DR		% MDRA
	min	máx		min	máx		min	máx		min	máx		min	máx		min	máx		min	máx		min	máx		min	máx	
ME-C8:0	0,69	10,61	6,27	-4,07	1,17	1,51	0,44	4,70	3,26	-13,49	9,94	7,18	-12,30	-10,82	11,30	- 11,72	1,89	4,24	-3,12	-1,22	2,53	3,92	8,65	6,86	-67,73	-35,78	51,23
ME-C10:0	1,56	10,80	7,49	-2,37	4,10	1,85	3,73	10,32	7,56	-11,67	21,04	8,47	-20,86	-15,10	16,80	- 20,20	3,69	6,64	-2,99	0,31	1,31	-1,62	4,86	2,88	-79,65	-42,08	60,55
ME-C12:0	3,32	11,73	8,08	-0,57	5,86	2,79	16,82	25,45	22,06	-9,98	19,37	7,62	-34,10	-27,75	29,57	- 19,24	5,23	5,77	-4,65	-0,53	2,03	-4,42	5,47	3,47	-84,98	-57,31	70,26
ME-C14:0	3,40	12,85	9,26	0,01	7,92	4,85	28,37	34,99	32,19	-12,05	10,99	6,69	-36,42	-32,66	34,29	-9,34	8,86	4,90	-4,13	-0,26	2,18	-0,75	6,50	3,68	-84,58	-64,21	74,73
ME-C16:0	7,66	28,55	18,95	-1,27	11,35	6,28	50,65	64,75	59,52	-17,68	4,18	8,62	-38,86	-37,74	38,15	-2,85	9,29	5,44	-2,95	-1,80	2,11	0,06	3,43	2,58	-84,88	-66,21	75,73
ME-C18:0	1,80	17,21	10,32	-0,41	14,05	7,72	79,20	99,82	91,27	-21,55	-3,83	13,27	-40,34	-39,23	39,58	5,89	16,36	12,63	-4,62	-2,75	3,23	1,67	5,10	4,21	-86,36	-70,18	78,50
ME-C20:0	1,14	24,46	13,35	-0,59	22,21	11,47	104,46	144,01	125,79	-26,08	-8,94	18,00	-45,58	-42,37	43,60	13,10	18,44	17,02	-1,08	0,50	0,40	1,68	3,75	2,99	-85,83	-70,50	78,31
ME-C22:0	3,32	26,75	15,18	1,95	25,35	13,78	146,80	196,32	172,25	-29,33	- 16,69	23,30	-51,43	-47,96	49,54	28,03	29,84	29,08	-0,39	1,28	0,83	3,96	6,39	5,62	-85,62	-74,18	79,99
ME-C24:0	6,19	30,47	18,23	5,18	29,84	17,38	202,64	265,81	234,25	-32,52	- 22,50	27,75	-56,96	-53,62	55,24	45,28	48,60	47,49	0,45	1,76	1,31	8,84	11,61	10,62	-86,48	-77,07	81,87
ME-C16:1	11,04	47,63	32,18	26,15	56,83	44,90	90,91	136,95	119,29	2,74	63,81	29,87	-	-	-	26,13	42,79	37,65	10,94	16,42	13,73	31,02	46,10	40,34	-87,97	-54,10	71,66
ME-C18:1	33,04	77,04	58,22	20,87	41,82	34,44	94,86	124,13	114,21	-6,47	30,40	13,17	-	-	-	6,58	24,40	19,82	-3,81	1,55	1,39	12,02	19,99	17,77	-90,88	-66,96	79,56
ME-C18:2	2,55	49,01	27,01	34,76	75,32	58,03	110,94	177,98	149,25	2,23	59,98	28,80	-	-	-	29,79	38,72	35,46	-0,54	3,28	1,83	23,92	43,41	36,18	-89,22	-62,71	76,49
ME-C18:3	- 18,74	46,33	18,22	16,37	72,77	44,57	82,99	190,85	135,55	-82,79	- 69,07	75,36	-	-	-	22,59	50,75	39,12	-9,69	-5,29	7,91	16,47	62,16	39,23	-86,15	-49,01	68,06
ME-C20:1	-3,54	36,37	21,61	10,95	49,01	35,21	123,00	196,23	170,24	-18,90	22,59	11,87	-	-	-	12,22	37,45	31,62	-7,42	0,71	1,88	8,81	23,23	18,86	-94,42	-66,56	81,52
ME-C22:1	8,84	54,37	37,11	25,03	69,96	53,73	177,62	266,54	235,60	-15,95	21,97	11,45	-	-	-	22,14	50,48	42,91	-3,41	6,71	3,94	9,35	27,89	21,51	-95,23	-71,59	84,46
EE-C6:0	13,92	55,18	28,53	8,56	42,01	19,44	4,06	33,00	12,97	-3,56	40,18	13,58	0,40	27,38	8,48	-1,98	28,95	11,52	4,71	31,94	12,40	2,02	30,32	10,57	-54,88	-20,82	36,27
EE-C7:0	16,06	24,84	19,57	10,56	16,34	12,69	8,15	12,13	9,48	-0,27	12,48	4,83	1,59	4,49	2,57	6,89	12,92	9,40	4,95	7,65	6,29	3,29	6,44	4,34	-46,71	-27,69	37,29
EE-C8:0	13,28	25,42	20,04	1,15	5,47	2,93	10,54	17,55	13,91	-1,76	27,68	9,63	-2,19	2,01	1,08	-3,25	14,16	8,04	4,21	7,86	5,77	1,82	6,10	3,48	-66,48	-31,72	46,43
EE-C10:0	11,18	23,47	18,38	6,72	15,21	11,99	16,67	22,35	20,18	-2,68	36,09	13,73	-15,13	-12,96	13,95	-8,45	10,49	5,81	1,35	10,33	3,92	-2,53	1,21	0,71	-79,01	-48,25	63,01
EE-C12:0	10,68	23,51	18,47	6,78	16,76	13,04	30,76	38,98	35,77	-4,49	35,81	12,78	-31,08	-28,20	29,18	- 11,95	9,72	5,71	0,27	2,71	1,57	-7,69	-1,00	2,32	-85,82	-59,25	71,93
EE-C14:0	11,15	26,53	20,83	7,79	20,82	16,19	44,04	55,71	51,20	-7,22	32,60	12,79	-31,07	-27,32	28,63	-8,01	16,49	9,22	-0,19	2,62	1,27	-7,04	3,18	2,31	-89,19	-64,45	76,84
EE-C16:0	8,13	29,22	19,81	5,55	24,97	16,42	66,64	88,84	80,07	-14,32	14,66	8,01	-33,14	-30,48	31,35	6,57	18,68	14,77	-1,09	0,85	0,60	-1,80	1,88	1,28	-86,40	-65,97	76,49

Tabela 4: Resultados obtidos nas predições dos compostos que compõem o banco de dados (continuação).

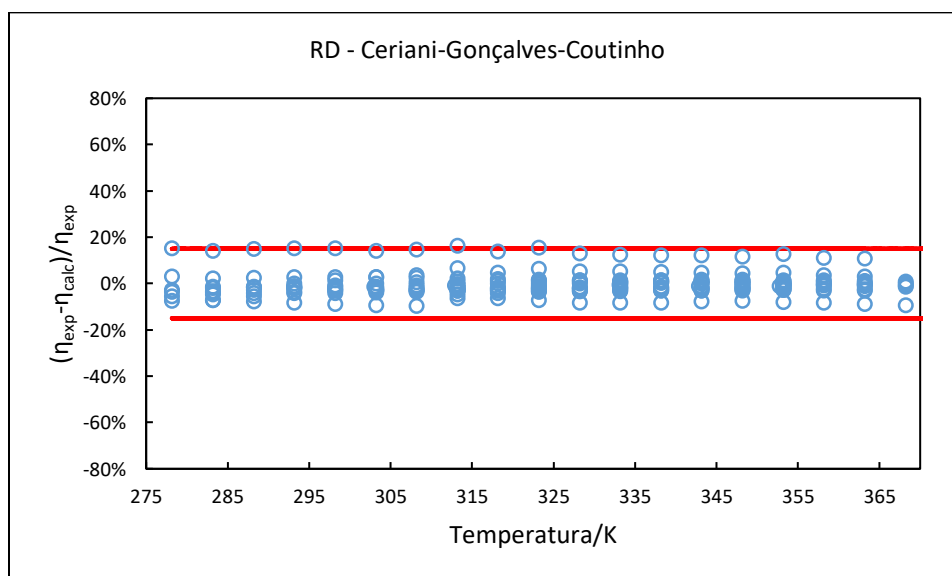
FAAE	Joback/Reid			Orrick/Erbar			Thomas			Souders			Hsu/Sheu/Tu			Yinghua-Peisheng-Ping			Ceriani-Gonçalves-Coutinho			Nannoolal et al.			Letsou/Stiel		
	%DR		%MDRA	%DR		%MDRA	%DR		%MDRA	%DR		%MDRA	%DR		%MDRA	%DR		%MDRA	%DR		%MDRA	%DR		%MDRA	%DR		%MDRA
	min	máx		min	máx		min	máx		min	máx		min	máx		min	máx		min	máx		min	máx		min	máx	
EE-C18:0	10,00	33,28	22,13	7,86	30,26	19,56	94,33	125,58	111,34	-17,78	4,54	8,68	-40,43	-37,14	38,49	18,64	25,52	23,50	-0,71	1,06	0,69	1,40	3,28	2,67	-86,57	-70,92	78,97
EE-C20:0	2,47	33,41	18,43	-3,24	26,11	12,53	119,85	174,72	149,07	-24,36	-2,44	14,16	-47,44	-41,93	44,56	29,09	33,66	32,17	-2,60	1,03	0,92	2,67	6,31	4,88	-87,91	-72,09	80,21
EE-C18:1	5,05	47,04	29,61	19,99	58,71	43,64	112,65	174,82	151,48	-10,10	42,31	17,36	-	-	-	20,78	38,12	34,07	-1,93	1,75	1,02	10,11	18,73	15,46	-92,93	-67,05	80,80
EE-C18:2	1,13	63,67	33,17	34,58	93,62	67,13	134,50	245,43	195,11	-0,99	67,46	29,93	-	-	-	43,16	63,81	55,85	-2,56	4,92	2,43	19,68	44,59	35,28	-90,54	-62,62	77,13
EE-C18:3	-13,11	78,53	30,98	36,82	132,79	82,60	132,47	329,95	224,31	-0,86	92,72	37,96	-	-	-	42,12	99,31	72,39	-8,54	7,14	3,97	19,16	81,98	49,57	-87,53	-55,72	71,90
FAMES	-18,74	77,04	19,92	-4,07	75,32	23,35	0,44	266,54	102,01	-82,79	63,81	19,39	-	-	-	-20,20	50,75	21,72	-9,69	16,42	3,38	-4,42	62,16	15,38	-95,23	-35,78	73,06
FAEES	-13,11	78,53	23,58	-3,24	132,79	29,06	4,06	329,95	93,32	-24,36	92,72	16,79	-	-	-	-11,95	99,31	24,72	-8,54	31,94	2,99	-7,69	81,98	12,29	-92,93	-20,82	69,27
Saturados	0,69	55,18	15,49	-4,07	42,01	9,81	0,44	265,81	55,64	-32,52	40,18	11,51	-56,96	27,38	27,40	-20,20	48,60	11,60	-4,65	31,94	2,51	-7,69	30,32	3,69	-89,19	-20,82	68,19
Insaturados	-18,74	78,53	28,05	10,95	132,79	54,90	82,99	329,95	180,54	-82,79	92,72	30,94	-	-	-	6,58	99,31	44,78	-9,69	16,42	3,37	8,81	81,98	31,02	-95,23	-49,01	77,05
Total	-18,74	78,53	21,52	-4,07	132,79	25,88	0,44	329,95	98,41	-82,79	92,72	18,26	-	-	-	-20,20	99,31	23,09	-9,69	31,94	3,20	-7,69	81,98	14,05	-95,23	-20,82	71,43

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

De maneira geral, a maioria dos métodos desempenharam %DMRA alto isso pelos prováveis motivos já mencionados. Porém, dois métodos apresentaram bons desempenho considerando a incerteza aceitável proposta por Reid, Prausnitz e Poling (1987), que é de 15%. A ordem dos desempenhos/precisão dos métodos em ordem crescente foi de: CGC (3,20) < Nannoolal (14,05) < Souders (18,26) < JR (21,52) < YPP (23,09) < OE (25,88) < LS (71,43) < Thomas (98,41), vale salientar que o método de HST, não foi levado em consideração nesta classificação geral (devido sua elevada falta de imprecisão para compostos insaturados). Nesta avaliação, pode-se observar que os métodos de CG foram sobressalentes comparado ao de PEC.

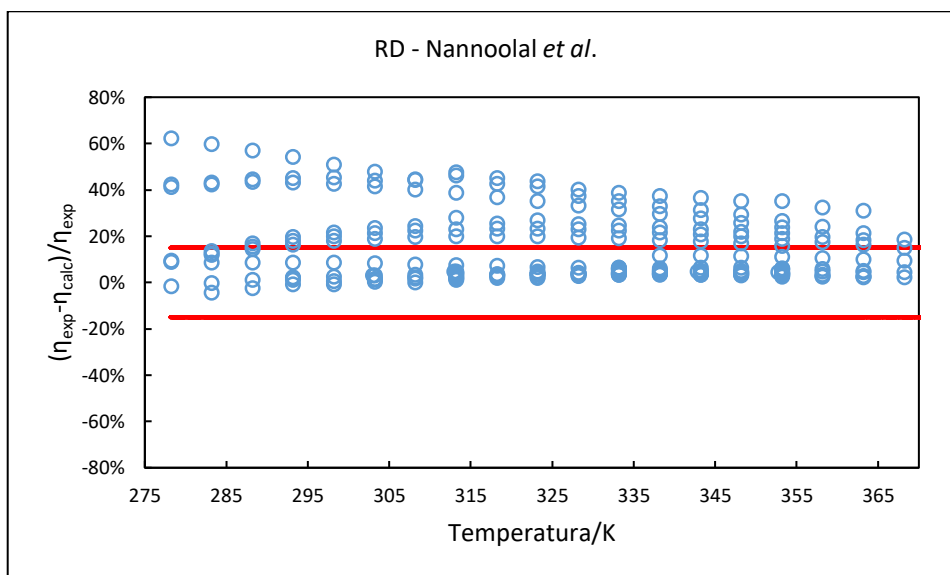
Analisando também a incerteza dos dados estimados, o Gráfico 2 e o Gráfico 3 mostram como os dois modelos mais precisos se comportaram quando submetidos a este teste. Vale ressaltar que os gráficos apresentados são apenas para os ésteres metílicos, a amostragem dos gráficos de desvio relativo para os demais métodos e para os ésteres etílicos estão dispostas no APÊNDICE A e B.

Gráfico 2: Desvios relativos do método de Ceriani-Gonçalves-Coutinho considerando a incerteza experimental proposta para ésteres metílicos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Gráfico 3: Desvios relativos do método de Nannoolal *et al.* considerando a incerteza experimental proposta para ésteres metílicos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Como pode-se observar a estimativa do modelo de CGC para os compostos analisados é altamente condizente com a realidade experimental, uma vez que as linhas em vermelho apresentam a incerteza positiva e negativa (15% e -15%), e os pontos em azul são os valores obtidos pelo método. E como pode-se observar os pontos que representam as estimativas ficaram entre as linhas, mostrando assim que o modelo foi preciso neste teste (ver Gráfico 3). Já o Gráfico 4 que representa o modelo de Nannoolal *et al.* alguns pontos superestimaram, pois se localizaram acima da linha em vermelho.

Tabela 5: Resultados da avaliação de pacotes, onde, apresenta por ordem de classificação, os cinco melhores pacotes de métodos.

Número do Pacote	modelo "i"	modelo "j"	%AARD		
			(FAME)	(FAEE)	(i-j)
	(FAME)	(FAEE)	(%)	(%)	(%)
1	CGC	CGC	3,38	2,99	3,20
2	CGC	Nannoolal	3,38	12,29	7,39
3	CGC	Souders	3,38	16,79	9,04
4	Nannoolal	CGC	12,29	2,99	9,86
5	CGC	JR	21,72	23,58	12,11

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Os resultados da Tabela 5 mostram que as melhores combinações são aquelas formadas pelo pacote que contém o método de CGC; isso era de se esperar, porque o método CGC, como

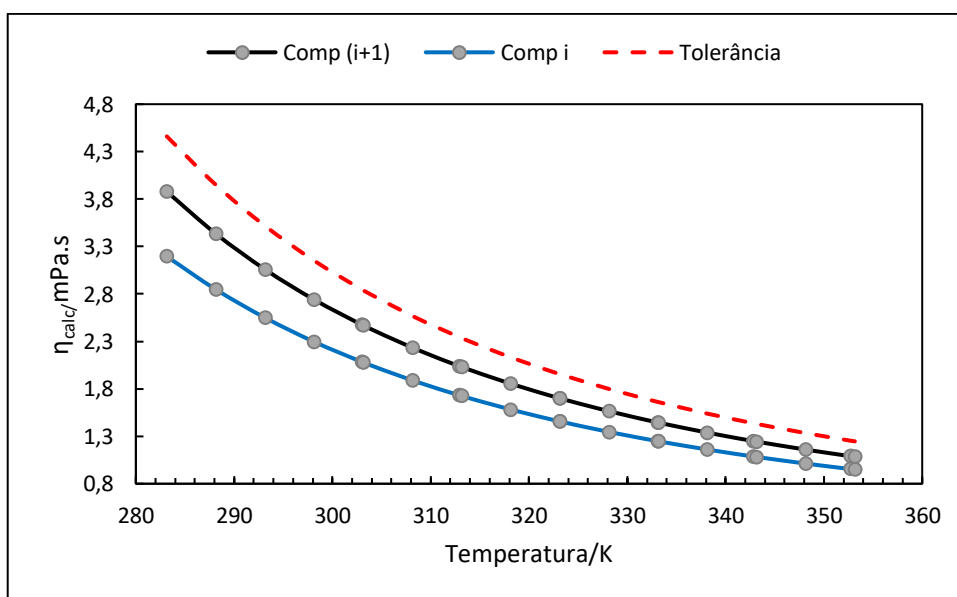
já mostrado, provou ser mais preciso que os demais e também por ser um método próprio para estes tipos de compostos (componentes do biodiesel). Na Tabela 4 também apresenta, por ordem de classificação, mais 4 pares que foram avaliados seus pacotes para FAMES e FAEEs. Neste teste foram avaliados um total de 81 pacotes.

5.2 Resultados da consistência dos modelos preditivos para a viscosidade dinâmica de ésteres metílicos e etílicos

Após o teste de avaliação dos modelos preditivos foi realizada a análise das séries homólogas, seguindo a condição mostrada na eq. (10) pôr os 9 métodos estudados neste trabalho, o único que não obteve êxito neste teste, foi o método de HST, pois, em 4 pares dos, 37 analisados, não conseguiram passar no teste. Na análise de série homóloga foram utilizados 37 pares de metil ésteres de cadeias adjacentes, estes distribuídos do: ME-C6:0 ao ME-C26:0 (saturados), do ME-C14:1 ao ME-C24:1 (monoinsaturado), do ME-C18:2 ao ME-C22:2 (diinsaturados), do ME-C18:3 ao ME-C22:3 (tri insaturados), e pôr fim do ME-C18:4 ao ME-C22:4 (tetra insaturados). Como já abordado o método de HST possui limitações em sua estimativa para compostos insaturados, e foi nestes tipos de compostos que o mesmo falhou.

O Gráfico 4 disposto abaixo, mostra o comportamento ideal de um composto que segue a eq. (10).

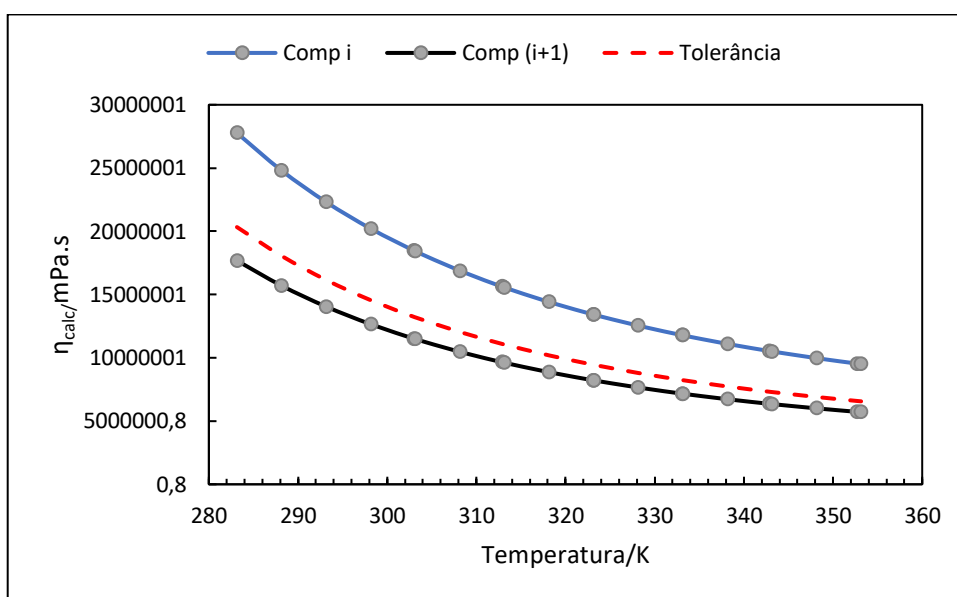
Gráfico 4: Comportamento do método CGC na previsão do par homólogo ME-C11: 0 / ME-C12: 0



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Como pode-se observar no Gráfico 4, que mostra o comportamento do método de CGC frente a variação de temperatura, a predição do composto (i+1) que se refere ao de maior cadeia é superior (linha em azul) à do composto (i), de menor cadeia (método consistente) onde o mesmo ainda possui uma tolerância de 15% (erro experimental) para uma possível predição superior ao (i+1). Já o Gráfico 5 mostra um dos pares que o método de HST falhou.

Gráfico 5: Comportamento do método HST na previsão do par homólogo ME-C18: 3 / ME-C19:3.



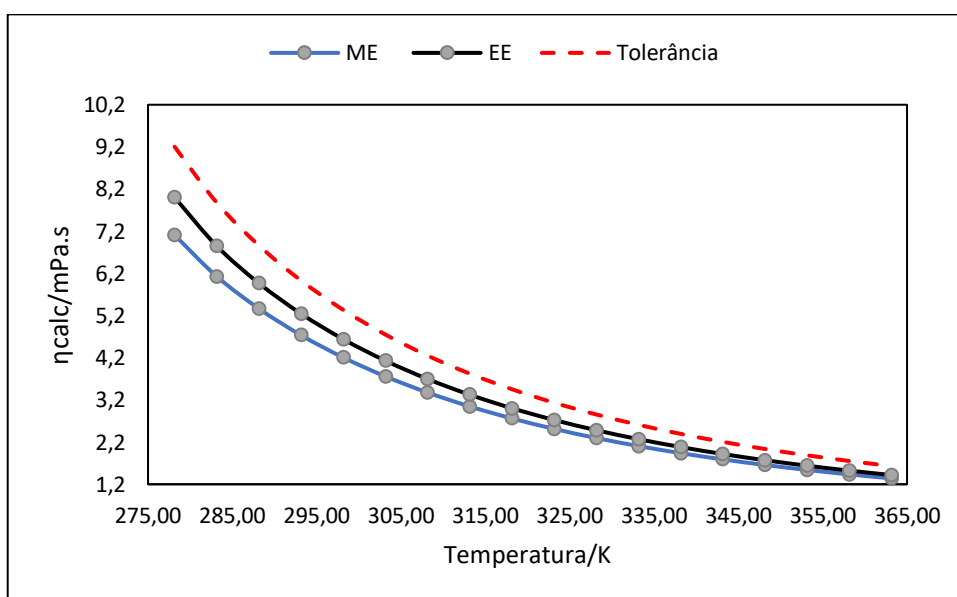
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Como pode-se observar o método de HST neste par mostrado apresentou inconsistência, em relação a tendência empírica esperada, que informa que a predição do componente (i+1) dever ser maior que a do componente (i), e esta relação mostrada na eq. (10) está violada no Gráfico 5.

O outro teste realizado nesta etapa (avaliação de consistência), foi o de pares ME/EE, que foi realizado seguindo as premissas expostas na Eq. (11). Nesta avaliação foram utilizados 41 pares de metil ésteres e etil ésteres distribuídos da mesma forma que os utilizados no teste de séries homólogas, a única diferença é que também foram adicionados os EE para poder realizar a comparação. Os compostos utilizados foram: ME/EE-C6:0 ao ME/EE-C26:0 (saturados), do ME/EE-C14:1 ao ME/EE-C24:1 (monoinsaturado), do ME/EE-C18:2 ao ME/EE-C24:2 (diinsaturados), do ME/EE-C18:3 ao ME/EE-C22:3 (tri insaturados), e pôr fim do ME/EE-C18:4 ao ME/EE-C22:4 (tetra insaturados). Neste teste, também foi utilizado uma tolerância de 15% que representa o erro experimental da medida no equipamento.

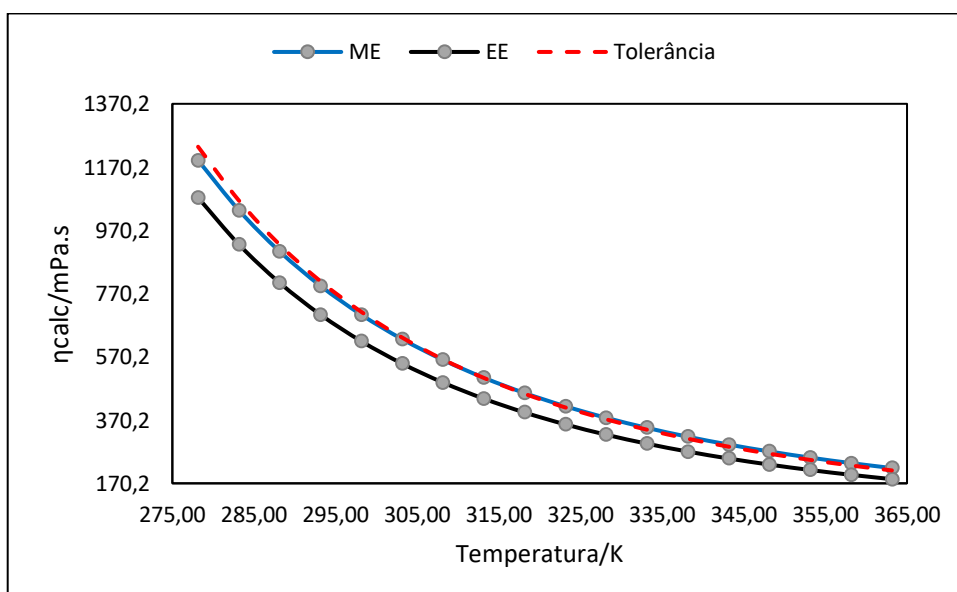
Assim como no teste da série homóloga, foram utilizados os 9 métodos estudados e da mesma forma que o teste anterior o método de HST não obteve êxito na avaliação, pois, 7 pares (insaturados) obtiveram comportamento não condizente com a realidade, ou seja, inconsistente. Os Gráficos 6 e 7, mostram respectivamente um método consistente (que obteve o comportamento esperado) e um inconsistente (que obteve um comportamento diferente do esperado).

Gráfico 6: Comportamento do método CGC na previsão do par ME-C16: 1 / EE-C16:1.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Gráfico 7: Comportamento do método HST na previsão do par ME-C18: 1 / EE-C18:1.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Como pode-se observar o Gráfico 6 mostra o comportamento consistente do modelo quando submetido ao teste de pares ME/EE, onde explana o comparativo entre os componentes do biodiesel o ME-C16:1 e o EE-C16:1. Já o Gráfico 7 apresenta o desempenho inconsistente do modelo de HST, onde a linha em azul que representa os dados do ME foi superior a linha em preto que representa o EE, tornando assim o método inconsistente, pois, não representa o comportamento correto da propriedade.

6. CONCLUSÃO

Tendo em vista a grande dificuldade de se obter dados experimentais um dos métodos preditivos avaliados atendeu as expectativas. Sendo assim se torna uma opção viável. Diante disso pode-se recomendar a utilização do modelo de Ceriani-Gonçalves-Coutinho (2011) para a obtenção desses dados, uma vez que o método provou ser consistente e preciso, apresentando baixos %DMRA, valores para MEs e EEs respectivamente de 3,38% e 2,99%. Com isso, o método CGC pode ser utilizado para simulações de processos e para aplicações na engenharia, pois é consistente e preciso. O método de Nannoolal *et al.* (2009) também pode ser recomendado, pois, mediante a metodologia adotada (que para a viscosidade dinâmica, modelos que possuam erros abaixo de 15% são considerados aceitáveis), e o método foi aprovado em todos os testes de consistência, podendo assim ser recomendado.

7. REFERÊNCIAS

ADEWUMI, Michael (Org.). **Principle of Corresponding States (PCS)**. 2019. Disponível em: <https://www.e-education.psu.edu/png520/m8_p2.html>. Acesso em: 22 dez. 2019.

ALIBABA, Portuguese (Comp.). **Novo Display LCD Digital Rotary Viscosímetro SNB-1 Viscosidade Tester Medidor de 110 V-240 V**. Disponível em: <<https://portuguese.alibaba.com/product-detail/new-digital-lcd-display-rotary-viscosimeter-snb-1-viscosity-tester-meter-110-v-240-v-60666324571.html>>. Acesso em: 04 jan. 2020.

ALPTEKIN, Ertan; CANAKCI, Mustafa. Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 33, n. 12, p.2623-2630, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2008.02.020>.

ATABANI, A. E. et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2070– 2093, maio 2012.

BARABÁS, István; TODORUŃ, Adrian I.. Key Fuel Properties of Biodiesel-diesel Fuel-ethanol Blends. **Sae Technical Paper Series**, [s.l.], p.1-8, 15 jun. 2009. SAE International. <http://dx.doi.org/10.4271/2009-01-1810>.

BARABÁS, István; TODORUŃ, Ioan-adrian. Predicting the Temperature Dependent Viscosity of Biodiesel–Diesel–Bioethanol Blends. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 25, n. 12, p.5767-5774, 15 dez. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef2007936>.

BARBER, E. M.; MUENGER, J. R.; VILLFORTH, F. J.. High Rate of Shear Rotational Viscometer. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 27, n. 3, p.425-429, mar. 1955. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac60099a030>.

BELTRÃO, NE de M.; DE OLIVEIRA, M. I. P. Oleaginosas e seus óleos: vantagens e desvantagens para produção de biodiesel. **Embrapa Algodão-Documentos (INFOTECA-E)**, 2008.

BIODIESELBR (Comp.). **Biodiesel no Brasil**. 2011. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil>>. Acesso em: 06 jan. 2020.

CERIANI, R.; GONÇALVES, C. B.; COUTINHO, J. A. P. Prediction of viscosities of fatty compounds and biodiesel by group contribution. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 8, p. 3712-3717, 2011.

CHIAPPINI, Gabriel. **Combustíveis, Meio ambiente, Transição energética: RenovaBio** movimenta grandes grupos em busca da emissão de créditos de descarbonização. 2019. Disponível em: <<https://epbr.com.br/renovabio-movimenta-grandes-grupos-em-busca-da-emissao-de-creditos-de-descarbonizacao/>>. Acesso em: 08 jan. 2020

CUNICO, L. P. et al. Molecular structure-based methods of property prediction in application to lipids: A review and refinement. **Fluid Phase Equilibria**, v. 357, p. 2–18, nov. 2013.

CURL Jr, R.; PITZER, K. Volumetric Thermodynamics Properties of Fluids - Enthalpy, Free Energy, and Entropy. **Ind. Eng. Chem.** 50 (2), 265–274, 1958.

DO CARMO, F. R. **Determinação de propriedades do biodiesel utilizando modelos preditivos**. 2014. UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, 2014. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10782>>.

DO CARMO, F. R. *et al.* Evaluation of optimal methods for critical properties and acentric factor of biodiesel compounds with their application on Soave–Redlich–Kwong and Peng–Robinson equations of state. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 11, p. 3358-3381, 2015.

Engineering ToolBox, (2003). **Absolute, Dynamic and Kinematic Viscosity**. [online] Available at: https://www.engineeringtoolbox.com/dynamic-absolute-kinematic-viscosity-d_412.html Acesso em: 03 jan. 2020

EVANGELISTA, N. S.; CARMO, F. R. do; SANT'ANA, H. B. de. OCTOPUS: UMA NOVA FERRAMENTA COMPUTACIONAL PARA ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS MOLECULARES. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 16., 2016, Fortaleza. **Anais....** Fortaleza: Abeq, 2016. p. 1 - 8.

EVANGELISTA, N. S.; DO CARMO, F. R.; DE SANT'ANA, H. B. Estimation of Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of Biodiesel-Related Fatty Acid Alkyl Esters. Part 2. New Parameters for Classic Vapor Pressure Correlations. **Ind. Eng. Chem. Res**, 56 (29), 8349–8357, 2017.

EVANGELISTA, N. S.; DO CARMO, F. R.; DE SANT'ANA, H. B. Estimation of vapor pressures and enthalpies of vaporization of biodiesel-related fatty acid alkyl esters. Part 2. New parameters for classic vapor pressure correlations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n.29, p. 8349-8357, 2017.

EVANGELISTA, Nathan Sombra. **AVALIAÇÃO DE MODELOS PREDITIVOS PARA A ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS**. 2018. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018

FEITOSA, Filipe X. et al. Viscosities and Densities of Binary Mixtures of Coconut + Colza and Coconut + Soybean Biodiesel at Various Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 55, n. 9, p.3909-3914, 9 set. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jc901060j>.

FIROZ, Shafaque. A review: Advantages and Disadvantages of Biodiesel. **International Research Journal Of Engineering And Technology (irjet)**, Indian, v. 4, p.530-535, nov. 2017. Disponível em:
<<https://pdfs.semanticscholar.org/5307/9d23b654b087b1031fe37d18630904887ad1.pdf>>.
Acesso em: 06 jan. 2020.

GRASSI, M.c.b.; PEREIRA, G.a.g.. Energy-cane and RenovaBio: Brazilian vectors to boost the development of Biofuels. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 129, p.201-205, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.006>.

HEYWOOD, John B. **Internal combustion engine Fundamentals**. McTrrw-Hill, New York, 1988.

HSU, H. Viscosity estimation at low temperatures. **Chemical Engineering Journal**. v. 88, n. 1-3, p.27-35, 28 set. 2002.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. **Chemical Engineering Communications**, v. 57, n.1-6, p. 233-243, 1987.

KINAST, J. A. Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel/Diesel Blends: Final Report; Report 1 in a Series of 6. **United States**: N. p., 2003. Web. doi:10.2172/15003582.

LI, H.; SHEN, B. X.; YU, P. H.. The Cold Temperature Fluidities of Biodiesel Prepared from Vegetable Oil. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, [s.l.], v. 32, n. 13, p.1195-1200, 26 abr. 2010. Informa UK Limited.

<http://dx.doi.org/10.1080/15567030903059673>.

LOBO, Marcos Thadeu. **Melhoradores do Índice de Viscosidade: aditivos essenciais**. 2020. Disponível em: <<https://portallubes.com.br/2019/10/melhoradores-do-indice-de-viscosidade/>>. Acesso em: 03 jan. 2020.

NANNOOLAL, Yash et al. Estimation of pure component properties: Part 1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, p. 45-63, 2004.

NOGUEIRA, Carlos A. et al. Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Babassu Biodiesel + Cotton Seed or Soybean Biodiesel at Different Temperatures. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 55, n. 11, p. 5305-5310, 11 nov. 2010.

PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 2, p. 91–101, 1998.

POLING, Bruce E. et al. **The properties of gases and liquids**. New York: Mcgraw-hill, 2001.

PAR, Anton. Guide Stabinger Viscometer SVM 3000. 2015. Disponível em: <http://www.metrohmsiam.com/petrochemist/PC_37/SVM_3000.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2020.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels - A review. **Renewable Energy**, v. 29, p. 727–742, 2004.

REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., and POLING, B.E. The properties of gases and liquids. **United States**: N. p., 1987.

ROSTER, Equipamentos para Laboratório. **Viscosímetro Copo Ford**. Disponível em: <https://www.lojarooster.com.br/viscosimetro-copo-ford-2209000> Acesso em: 02 de jan de 2020

SILVA, Amanda A.; REIS, Rodrigo A.; PAREDES, Márcio L. L.. Density and Viscosity of Decalin, Cyclohexane, and Toluene Binary Mixtures at (283.15, 293.15, 303.15, 313.15, and

323.15) K. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 54, n. 7, p.2067-2072, 9 jul. 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/je800940j>.

SILVA, Éder da. **Mecânica dos fluídos, Viscosímetros: Tipos de Viscosímetros**. 2009. Disponível em: <<https://fenomenais.wordpress.com/2009/05/28/39/>>. Acesso em: 04 jan. 2020.

SOUDERS, Mott. Viscosity and Chemical Constitution. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 60, n. 1, p.154-158, jan. 1938

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI M. R.; WOLF C. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. **Química Nova**, 26 mar. 2007, Vol. 30, No. 3, p. 667-676. Disponível em: <<https://goo.gl/cXykDD>>. Acesso em: 26 dez 2019.

THOMAS, Leo H. 114. The dependence of the viscosities of liquids on reduced temperature, and a relation between viscosity, density, and chemical constitution. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 573-579, 1946.

Leonidas S Tzentis. **Viscosímetro capilar**. EUA nº US3435665A, 20 maio 1966, 01 abr. 1969. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US3435665A/en>>. Acesso em: 04 jan. 2020.

YAMANE, K; A UETA,; SHIMAMOTO, y. Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuels on injection, combustin and exhaust emission characteristics in a direct injection compression ignition engine. **International Journal Of Engine Research**, [s.l.], v. 2, n. 4, p.249-261, ago. 2001.

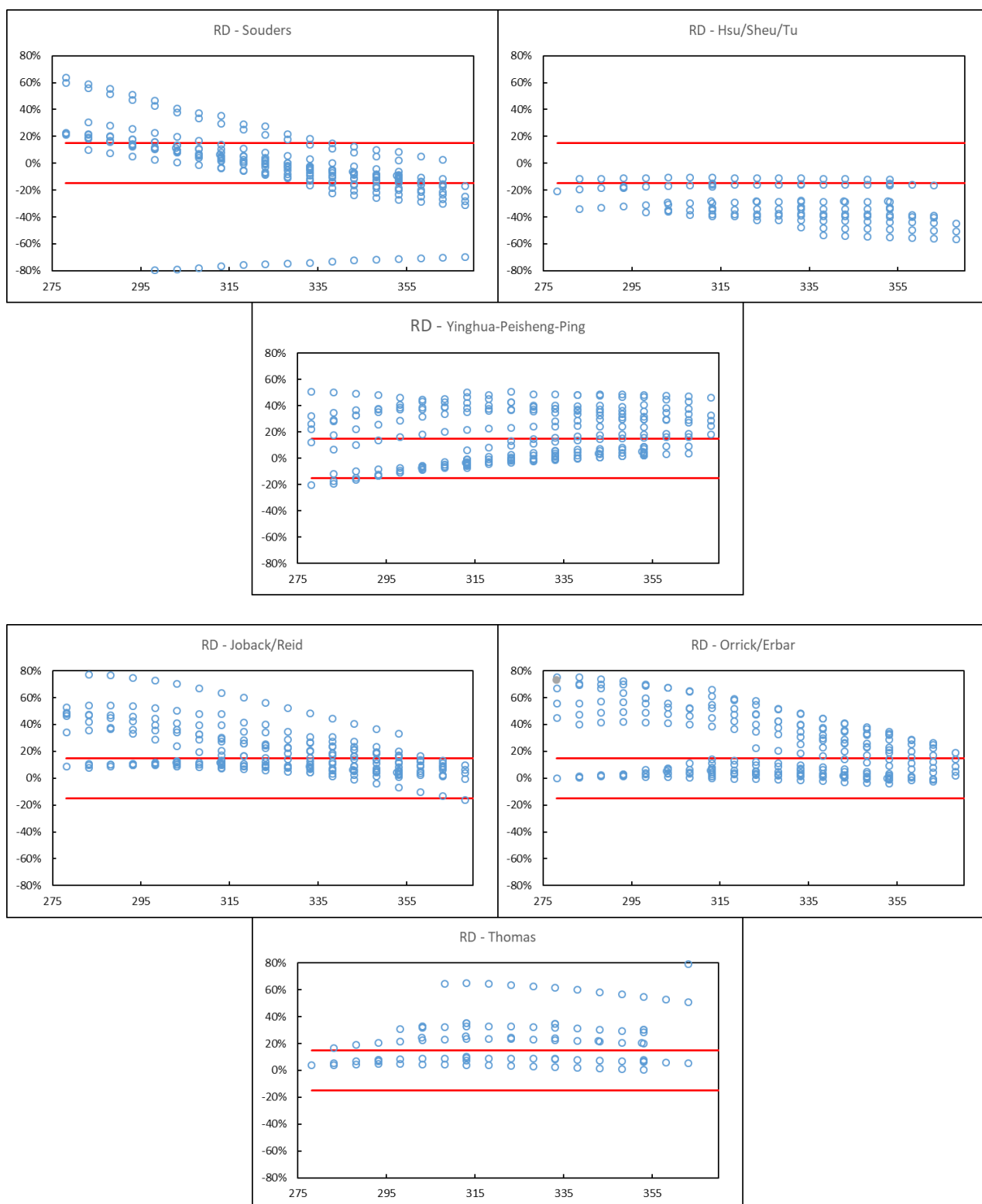
YINGHUA, Liang; PEISHENG, Ma; PING, Li. Estimation of liquid viscosity of pure compounds at different temperatures by a corresponding-states group-contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 198, n. 1, p.123-130, abr. 2002.

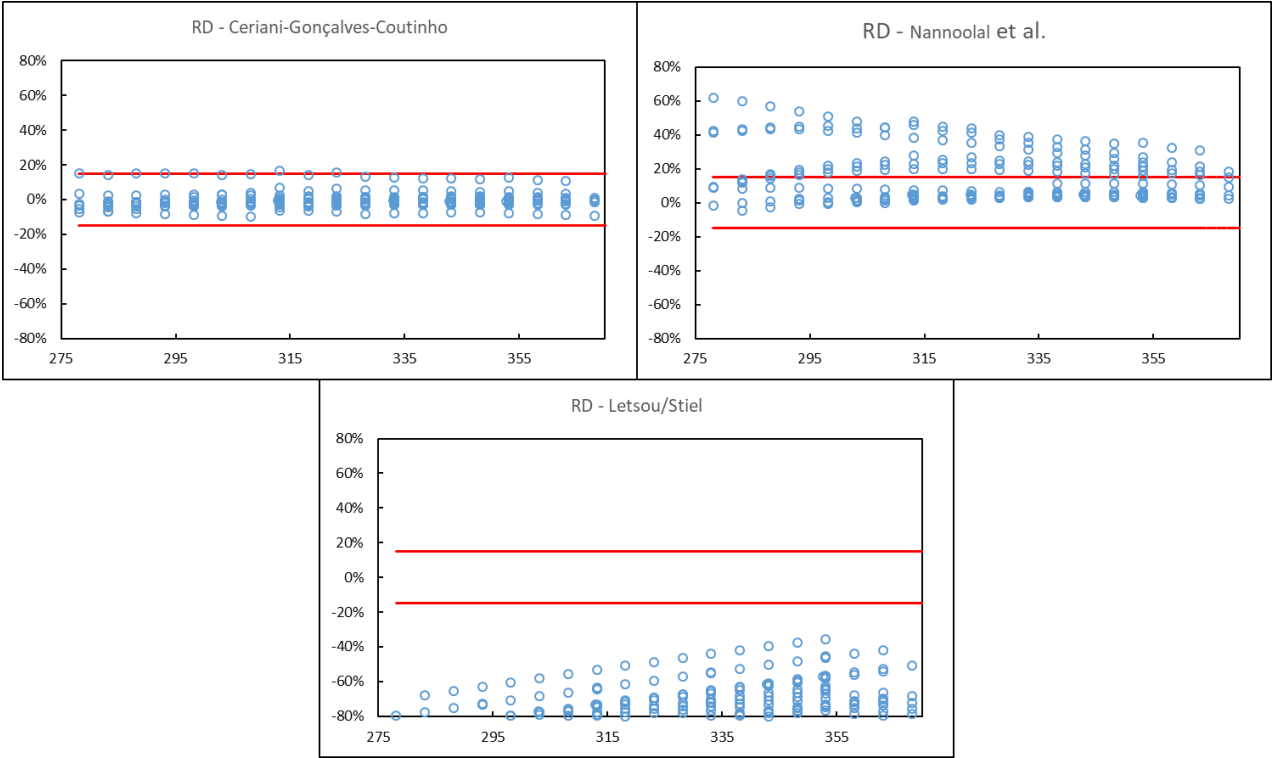
ZHAO, Hongying et al. Heavy Oil Viscosity Measurements: Best Practices and Guidelines. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 30, n. 7, p.5277-5290, 20 maio 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00300>.

ZUÑIGA, Abraham Damian Giraldo et al. Revisão: propriedades físico-químicas do biodiesel. **Pesticidas**, v. 21, p. 55-72, 2011. Disponível em:
<<http://hdl.handle.net/11449/122545>>.

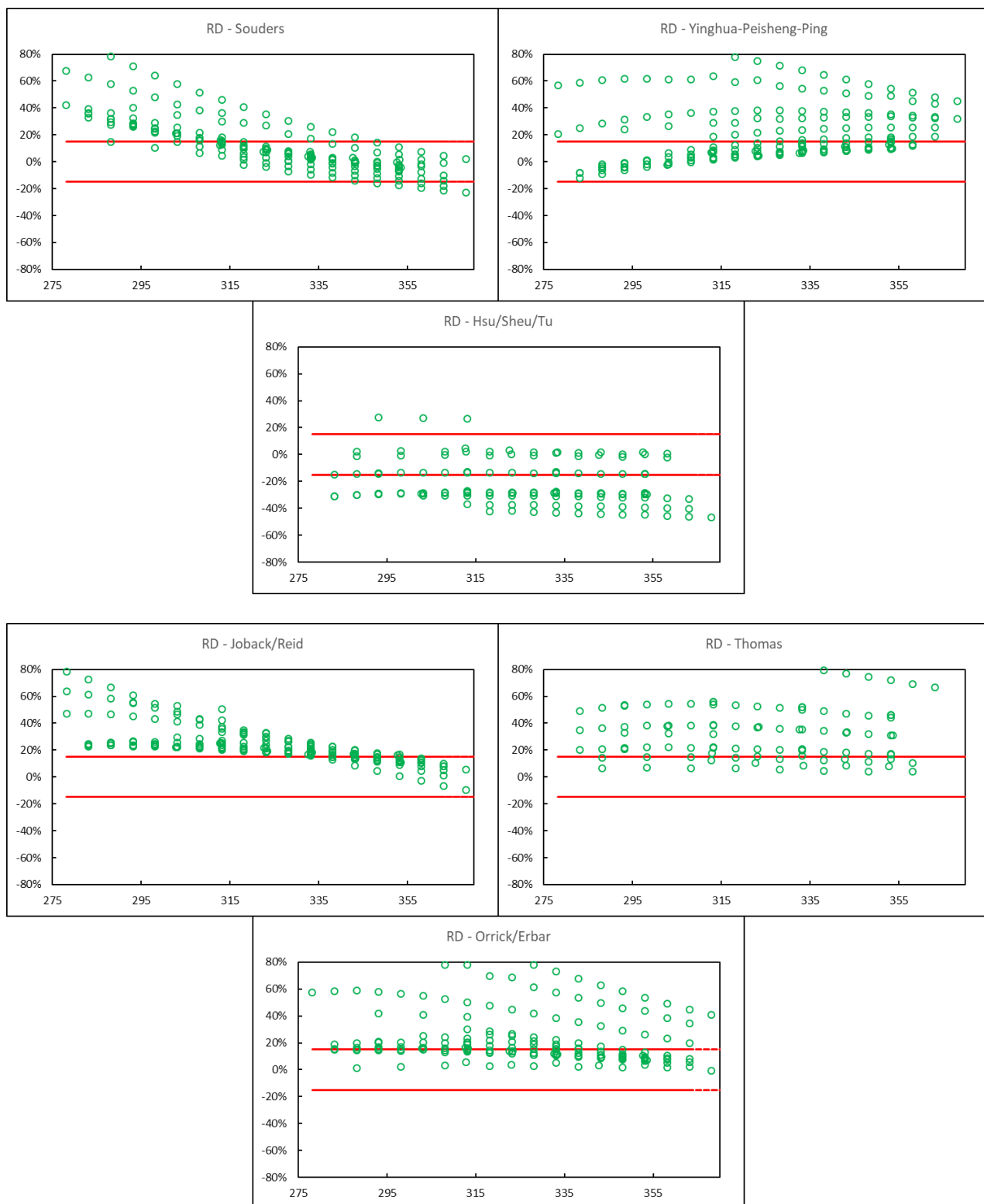
APÊNDICES

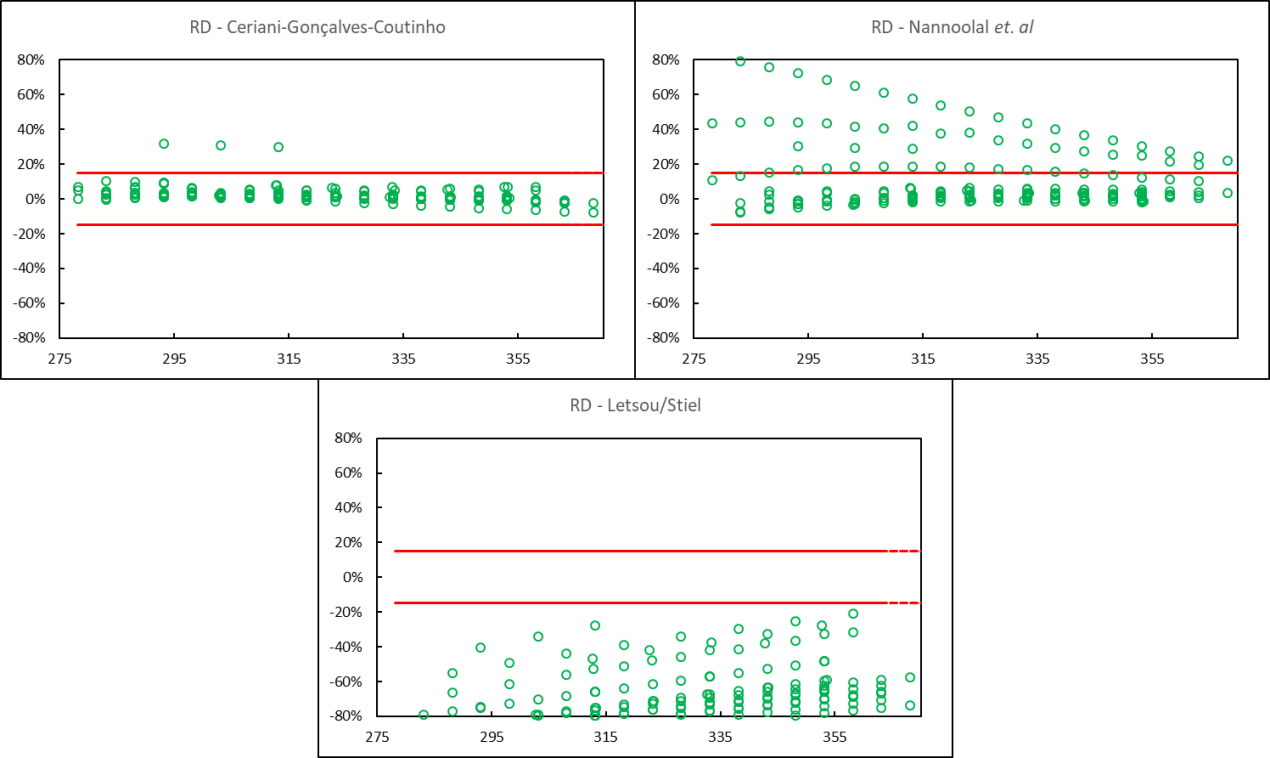
APÊNDICE A- Gráficos dos desvios relativos para todos os métodos estudados, considerando a incerteza experimental proposta para ésteres metílicos.





APÊNDICE B- Gráficos dos desvios relativos para todos os métodos estudados, considerando a incerteza experimental proposta para ésteres etílicos.





ANEXOS

ANEXO 1- Imagens da interface do suplemento denominado OCTOPUS, que foi utilizado nos calculos preditivos deste trabalho.

