



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

VITOR PETTE KOVET PEREIRA FERREIRA

AVALIAÇÃO DE EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS PARA O CÁLCULO DA
MASSA ESPECÍFICA DE ÉSTERES E BIODIESEIS EM AMPLA FAIXA DE
TEMPERATURA E PRESSÃO

MOSSORÓ

2022

VITOR PETTE KOVET PEREIRA FERREIRA

AVALIAÇÃO DE EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS PARA O CÁLCULO DA MASSA
ESPECÍFICA DE ÉSTERES E BIODIESEIS EM AMPLA FAIXA DE TEMPERATURA E
PRESSÃO

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

Orientador: Prof. Dr. Frederico R. do Carmo

MOSSORÓ

2022

© Todos os direitos estão reservados a 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 tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

P383a Pereira Ferreira, Vitor Pette Kovet.
Avaliação de Equações de Estado Cúbicas para o
cálculo da massa específica de ésteres e
biodieseis em ampla faixa de temperatura e
pressão / Vitor Pette Kovet Pereira Ferreira. -
2022.
41 f. : il.

Orientador: Frederico Ribeiro do Carmo.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia
Química, 2022.

1. Biodiesel. 2. Massa específica. 3. Equação de
Estado Cúbica. 4. Translação de volume. I. Ribeiro
do Carmo, Frederico, orient. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva
CRB: 15/120

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.

VITOR PETTE KOVET PEREIRA FERREIRA

AVALIAÇÃO DE EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS PARA O CÁLCULO DA MASSA
ESPECÍFICA DE ÉSTERES E BIODIESEIS EM AMPLA FAIXA DE TEMPERATURA E
PRESSÃO

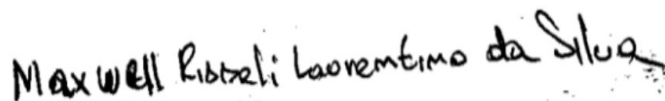
Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como requisito
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Defendida em: 17/06/2022.

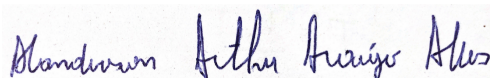
BANCA EXAMINADORA



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



Me. Maxwell Risseli Laurentino da Silva (UFRN)
Membro Examinador



Me. Alanderson A. Araújo Alves (UFC)
Membro Examinador

*José Lopes de Melo (avô) e Maria Valda de
Sena Santos (tia) (In Memoriam).*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me proporcionar a força de vontade, determinação e persistência nessa árdua caminhada de longos cinco anos de desafios constantes dentro e fora da universidade. Agradeço também a minha família; minha mãe, Sebastiana Pereira, e meus irmãos Davi Elson Pereira Ferreira e Israel Klisman Pereira Ferreira, por todo o carinho e incentivo para que eu não desistisse dos meus sonhos.

Agradeço também aos meus avós maternos, Francisca das Chagas Queiroz e José Lopes de Melo (*in Memoriam*) por todos os conselhos, carinho e suportes fornecidos para encarar a vida real em outra cidade desde muito novo.

Agradeço também a todos os meus amigos próximos: Eduardo Rodrigues, Gabriel Almeida, Gabriel Melo, Lucas Cláudio, Lucas Romério, Thiago Lima, Tertuliano Petter e Wendell Pires, que sempre deixaram claro, para mim, do que eu sou capaz de fazer e que eu conseguiria alcançar meus objetivos independentemente dos obstáculos.

Agradeço imensamente aqueles que tenho como irmãos, Eduardo Rodrigues e Gabriel Almeida por acompanharem de perto, sob o mesmo teto, esta minha trajetória e também por toda a ajuda recebida dos mesmos para que eu sempre conseguisse seguir em frente.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP no 50/2015, por todo o apoio financeiro ao projeto.

Ao meu orientador, Frederico Ribeiro do Carmo, deixo os meus sinceros agradecimentos por ter me acolhido no início do curso e concedido seu tempo para repassar seus conhecimentos para mim. E a todos os professores da Engenharia Química por me passarem seus conhecimentos com grande entusiasmo.

Finalmente, agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho e conclusão do curso.

“Não se pode aprender nada de uma lição que não venha acompanhada da dor, já que não se pode conseguir nada sem um sacrifício. Mas quando se aguenta essa dor e a supera, as pessoas conseguem um coração forte que não perde para nada. Sim, um coração como o aço.”

Fullmetal Alchemist

RESUMO

A massa específica é uma das principais propriedades para simulações e projetos de equipamentos – como reatores químicos, bombas, decantadores e trocadores de calor. As equações de estado cúbicas (EdECs) são amplamente utilizadas nas etapas de pesquisa e desenvolvimento de novos projetos ou otimização dos já existentes. Entretanto, estas equações não são recomendadas para a estimativas da massa específica na fase líquida, sendo necessário o uso de correlações de translação de volume (CTVs) para reduzir as imprecisões. Nos últimos anos, o biodiesel ganhou bastante notoriedade no mercado nacional e internacional, principalmente por ser renovável e apresentar um ciclo de carbono fechado. Neste trabalho, as principais EdECs (Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson) utilizadas em simulação de processos e CTVs encontradas na literatura foram avaliadas na predição da massa específica de ésteres graxos e biodiesel (mistura desses compostos). Para isso, desenvolveu-se um banco de dados experimentais de ésteres e biodieseis, em variadas temperatura e pressões. No total, foram utilizados 4.922 dados experimentais de 38 ésteres e 2.464 dados experimentais de 14 biodieseis. Os parâmetros estatísticos utilizados foram o Desvio Relativo Absoluto Médio (%DRAM) e o Desvio Médio Absoluto (DMA) e o Desvio Relativo Médio (%DRM). Os modelos que apresentaram os melhores resultados para ésteres puros foram: Peng-Robinson com a CTV de Lin e Duan (DMAR = 3,00%), para dados à pressão atmosférica; e Peng-Robinson sem CTV (DMRA = 4,99%), para condições de altas pressões, foi quem apresentou os menores desvios, podendo-se afirmar as devidas correlações de translação de volume não são eficientes para cálculo da massa específica de ésteres na fase líquida a altas pressões. Enquanto para biodieseis foram: Peng-Robinson com a CTV proposta por Forero e Velásquez (DMAR = 4,16%), para pressão atmosférica e altas pressões.

Palavras-chave: Biodiesel. Massa específica. Equação de Estado Cúbica. Translação de Volume.

ABSTRACT

The prediction of thermophysical properties is a highly relevant activity for equipment design and process simulation; for example, the density, which is the property under study in this work. Cubic Equations of State (EoS) are widely used in the research and development stages of new projects or optimization of existing ones. However, these equations aren't recommended for estimating specific mass in the liquid phase, requiring the use of volume translation correlations (VT) to reduce inaccuracies. Currently, biodiesel has gained a lot of notoriety in the national and international market; mainly because it has a closed carbon cycle – being a renewable fuel. In this work, the construction of a large experimental database of esters and biodiesels was carried out (mixtures of esters) at different temperatures and pressures; the collection of the main EdECs used in the industries and of five correlations of volume translation, in order to evaluate them in the prediction of the density of biodiesels and their components. In total, 4,922 experimental data from 38 esters and 2,464 experimental data from 14 biodiesels in a wide range of temperature and pressure were used. For this evaluation, the statistical parameters used were the Average Absolute Relative Deviation (%AARD) and the Average Absolute Deviation (AAD) and the Average Relative Deviation (%ARD). The models that presented the best results for pure esters were: Peng-Robinson with CTV Lin and Duan (AARD = 3.00%), for data to atmospheric pressure and Peng-Robinson without CTV (DMRA = 4.99%), for high pressure conditions, was the one that presented the smallest deviations, and it can be affirmed that the appropriate volume translation correlations are not efficient for calculating the specific mass of esters in the liquid phase at high pressure

Keywords: Biodiesel. Density. Equation of State. Volume Translation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Percentual de biodiesel no diesel no decorrer dos anos	15
Figura 2	– Ciclo do processo de produção do biodiesel	16
Figura 3	– Reação de transesterificação de óleos vegetais/gorduras animais	19
Figura 4	– Biodiesel	20
Figura 5	– Quantidade de matéria-prima para a produção do biodiesel no Brasil	21
Figura 6	– Distribuição percentual da quantidade de matérias-primas no Brasil para a produção de biodiesel	22
Figura 7	– Grupos que formam o 5-nonanol	24
Figura 8	– Picnômetro	25
Figura 9	– Densímetro	26
Figura 10	– Balança de densidade	27

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	–	Representação da massa específica do etil tetradecanoato versus a temperatura à pressão atmosférica	32
Gráfico2	–	%AARD vs. EdECs e EdECs + correlação, à pressão atmosférica	35
Gráfico3	–	Volume molar experimental vs. Volume molar calculado para o éster Caproato de Metila à pressão atmosférica	36
Gráfico4	–	%AARD vs. EdECs e EdECs + correlação para os ésteres à pressão atmosférica.....	37
Gráfico5	–	% AARD vs. EdECs e EdECs + correlação para os biodieseis a variadas pressões.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Principais matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel	19
Tabela 2	–	Representação das equações de estado cúbica e correlações de translação de volume avaliadas neste trabalho	27
Tabela 3	–	Correlações utilizadas para a estimativa de propriedades para os ésteres	29
Tabela 4	–	Quantidade de dados, referências e intervalos de temperatura à pressão ambiente dos dados experimentais dos ésteres	31
Tabela 5	–	Quantidade de dados, referências e intervalos de temperatura a variadas pressões dos dados experimentais dos ésteres	32
Tabela 6	–	Quantidade de dados, referências e intervalos de temperatura e pressão dos dados experimentais dos biodieseis	32
Tabela 7	–	Análise estatística da massa específica dos ésteres graxos para a pressão atmosférica	34
Tabela 8	–	Análise estatística da massa específica dos ésteres graxos para altas pressões	36
Tabela 9	–	Análise estatística da massa específica dos biodieseis	38

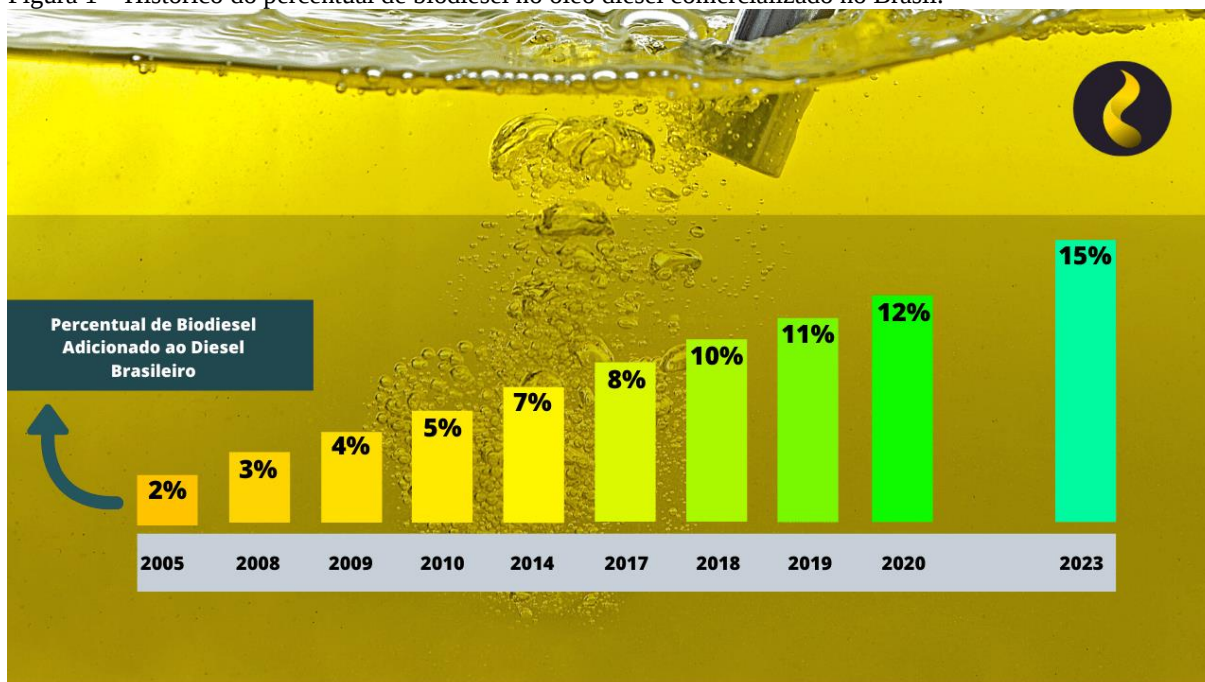
SUMÁRIO

<u>1. INTRODUÇÃO</u>	14
<u>2. OBJETIVOS</u>	17
<i>1.1.1 Objetivo geral</i>	17
<i>1.1.2 Objetivos específicos</i>	17
<u>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	18
<u>3.1 Biodiesel</u>	18
<u>3.2 Predição de propriedades termodinâmicas</u>	20
<u>3.3 Equação de Estado Cúbicas</u>	21
<u>3.4 Correlações de translação de volumes</u>	22
<u>4. METODOLOGIA</u>	25
4.1 Desenvolvimento do banco de dados	25
4.2 Consistência dos dados experimentais	26
4.3 Equações de estado cúbicas e correlações de translação de volumes avaliadas	27
4.4 Cálculo do volume molar	28
4.5 Propriedades do biodiesel	30
4.6 Análise estatística	30
<u>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	31
5.1 Banco de dados experimentais	31
5.2 Ésteres graxos	33
5.3 Biodieseis	37
<u>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS</u>	39
<u>7. REFERÊNCIAS</u>	39

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP, 2021), a mistura do biodiesel ao diesel fóssil teve início em 2004 em caráter experimental e, entre 2005 e 2007, no teor de 2%, a comercialização passou a ser voluntária. Apenas em janeiro de 2008, a mistura passou a ser obrigatória de 2% (B2), em todo território nacional. Com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual aumentou até chegar em 13% em 2021. Porém, em decorrência da pandemia do Sars Covid-19 e, consequentemente, do aumento dos preços dos combustíveis e das matérias-primas para a produção de biodiesel, esse percentual baixou para 10%. Como mostra a Figura 1, esperava-se que o percentual de biodiesel no diesel chegasse em 15% até o ano de 2023.

Figura 1 – Histórico do percentual de biodiesel no óleo diesel comercializado no Brasil.



Fonte: Poc Filtros. Disponível em: <https://www.pocfiltros.com.br/en/blog-en/biodiesel-in-diesel-everything-you-need-to-know/>. Acesso em 13 jun. 2022.

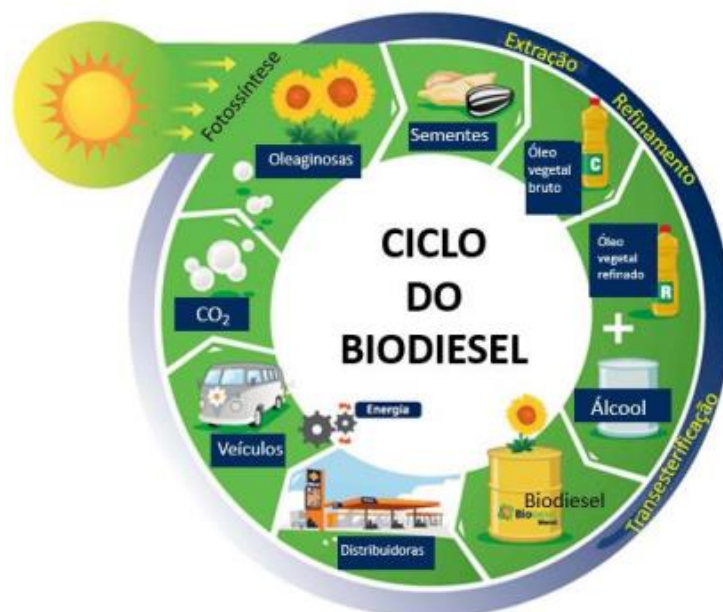
Em 2017, instaurou-se a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), que é uma política de Estado que reconhece o papel estratégico dos biocombustíveis na matriz energética brasileira, em relação à segurança energética, mitigação de emissões dos gases causadores do efeito estufa e em relação ao mercado. Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME)¹, o RenovaBio tem como objetivos:

¹ BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. SECRETARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **RenovaBio**. Disponível em: encurtador.com.br/fDOU4. Acesso em 13 jun. 2022.

- fornecer uma importante contribuição para o cumprimento dos compromissos nacionalmente determinados pelo Brasil no âmbito do Acordo de Paris;
- promover a adequada expansão dos biocombustíveis na matriz energética nacional, com ênfase na regularidade do abastecimento de combustíveis; e
- assegurar a 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 dos combustíveis.

Devido à crescente popularidade e necessidade dos biocombustíveis, a indústria do biodiesel passou a ter incentivos para a produção de maiores volumes, pois, comparado ao diesel à base de petróleo, o biodiesel tem um perfil de combustão mais favorável – com baixas emissões de monóxido de carbono (CO), material particulado e hidrocarbonetos não queimados. Além disso, a produção de biodiesel em larga escala, promove o uso de plantios para a produção da matéria-prima, fazendo com que haja maior reciclagem de dióxido de carbono (CO₂) pela fotossíntese (AL-ZUHAIR, 2012), uma vez que o biodiesel apresenta um ciclo fechado de carbono, como ilustrado na Figura 2. Segundo o Portal São Francisco (2022), o biodiesel apresenta propriedades físicas e conteúdo energético próximo ao diesel de petróleo, permitindo funcionar com eficiência em motores diesel sem qualquer modificação.

Figura 2 – Ciclo do processo de produção do biodiesel.



Fonte: Scaburi (2017).

<http://antigo.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/acoes-e-programas/programas/renovabio#:~:text=O%20RenovaBio%20%C3%A9%20uma%20pol%C3%ADtica,mercado%20e%20a%20mitiga%C3%A7%C3%A3o%20de>

A massa específica é uma das principais propriedades para projetos de equipamentos, como reatores químicos, bombas e trocadores de calor (DO CARMO, 2014a). Logo, percebe-se que a obtenção de seus valores deve ser realizada de forma acurada. Consultar banco de dados, métodos experimentais e modelos preditivos são as formas de se obter propriedades de um componente (DO CARMO, 2014a).

Uma das formas mais utilizadas pela indústria petroquímica para a obtenção da massa específica de hidrocarbonetos em simulação de processos é a partir de equações de estado cúbicas (EdECs), sendo as equações SRK (REDLICH; KWONG, 1949; SOAVE, 1972) e PR (PENG; ROBINSON, 1976) as mais populares. Em geral, a utilização de EdECs para a obtenção da massa específica não retorna resultados satisfatórios quando o componente está na fase líquida. Com isso, faz-se necessário o uso de correlações de translação de volume (CTVs), as quais “corrigem” os valores obtidos pelas EdECs.

O conceito de translação de volume foi sugerido por Martin (1979) e desenvolvido por Péneloux, Rauzy e Fréze (1982). Basicamente, os autores propuseram um fator de correção, nomeado de volume de translação (c), a ser subtraído do volume calculado pela EdEC. A estimativa do volume de translação é uma prática comum entre os engenheiros de reservatório e processos, mas deve-se ter cautela ao realizar esta prática, pois valores sem sentido físico podem ser obtidos para outras propriedades funções da massa específica, como capacidade calorífica isobárica e velocidade do som.

A fim de avaliar a predição da massa específica de ésteres graxos (componentes que formam o biodiesel) e de biodieseis, neste trabalho, foram avaliadas as principais EdECs utilizadas em simuladores de processos, a saber: Soave-Redlich-Kwong (REDLICH; KWONG, 1949; SOAVE, 1972) e Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976), juntamente com as correlações de translação de volume mais utilizadas – Péneloux, Rauzy e Fréze (1982), Ungerer e Batut (1997), Lin e Duan (2005), Nazarzadeh e Moshfeghian (2013) e Forero e Velásquez (2016). Para isso, foram utilizados 4.922 dados experimentais de 38 ésteres e 2.464 dados experimentais de 14 biodieseis em ampla faixa de temperatura e pressão. Para tal avaliação, os parâmetros estatísticos utilizados foram o Desvio Relativo Absoluto Médio (%DRAM), o Desvio Médio Absoluto (DMA) e o Desvio Relativo Médio (%DRM).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a precisão das principais equações de estado cúbicas juntamente com suas respectivas correlações de translação de volume no cálculo da massa específica de ésteres e biodieseis em amplos intervalos de temperatura e pressão.

2.2 Objetivos específicos

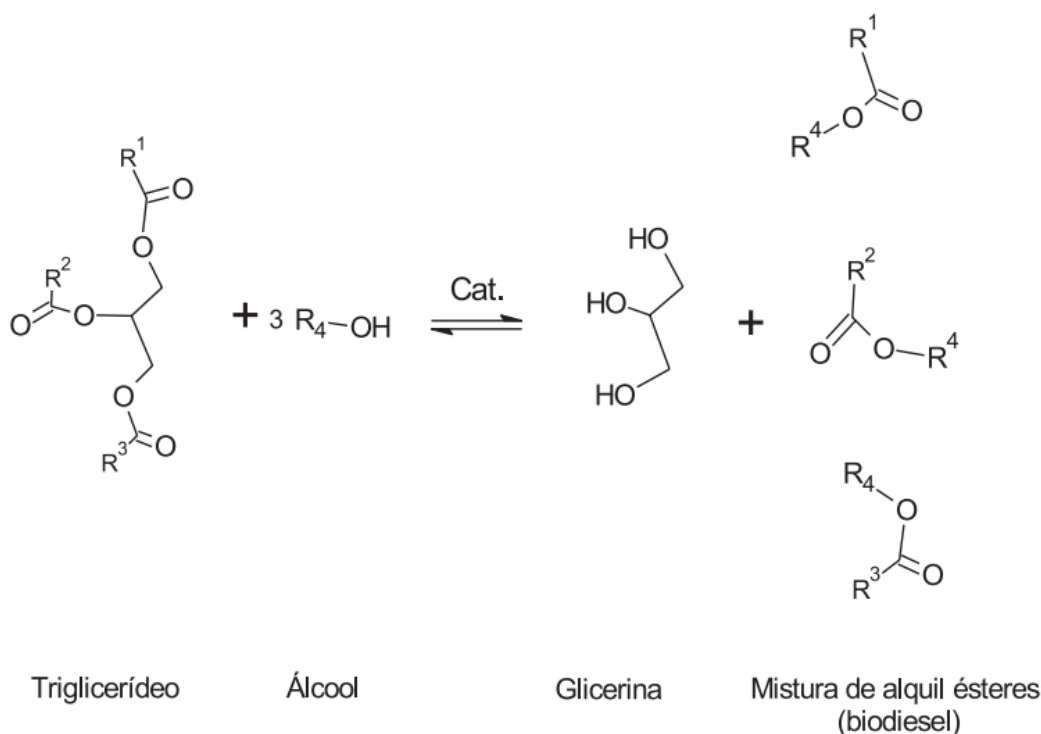
- Desenvolvimento de banco de dados experimentais de massa específica de ésteres e biodieseis em ampla faixa de temperatura e pressão.
- Desenvolvimento de um algoritmo capaz de comparar os resultados calculados com os dados experimentais para os ésteres e biodieseis.
- Identificar os melhores modelos para o cálculo da massa específica de ésteres e biodieseis.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável (biocombustível) composto por uma mistura de ésteres e obtido industrialmente, principalmente, através da reação de transesterificação entre uma fonte de triglicerídeo – seja gorduras animais, óleos vegetais e óleos utilizados para cocção de alimentos – com um álcool de cadeia curta (como o metanol ou o etanol), na presença de um catalisador. O principal subproduto do processo é a glicerina, utilizada por empresas de cosméticos ou como fonte de calor (DO CARMO, 2014). A Figura 3 representa a reação de transesterificação do triglicerídeo.

Figura 3 – Reação de transesterificação.



Fonte: (LOBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP)², o produto principal somente pode ser comercializado como biodiesel, após passar por processos

² BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL. **Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014**. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.

de purificação para adequação à especificação da qualidade, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão (ciclo Diesel).

De uma maneira geral, o biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer tipo de óleo vegetal ou gordura animal, porém não é recomendado, visto que a viabilidade de cada matéria-prima depende não só de suas competitividades técnicas, econômicas e socioambientais, mas também de importantes aspectos agronômicos, a saber: teor de óleos vegetais; produtividade por unidade de área; equilíbrio agronômico e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta; atenção a diferentes sistemas produtivos; o ciclo da planta (sazonalidade); e sua adaptação territorial, atendendo a diferentes condições edafoclimáticas (relativos a clima e solo) (TOMA, 2009).

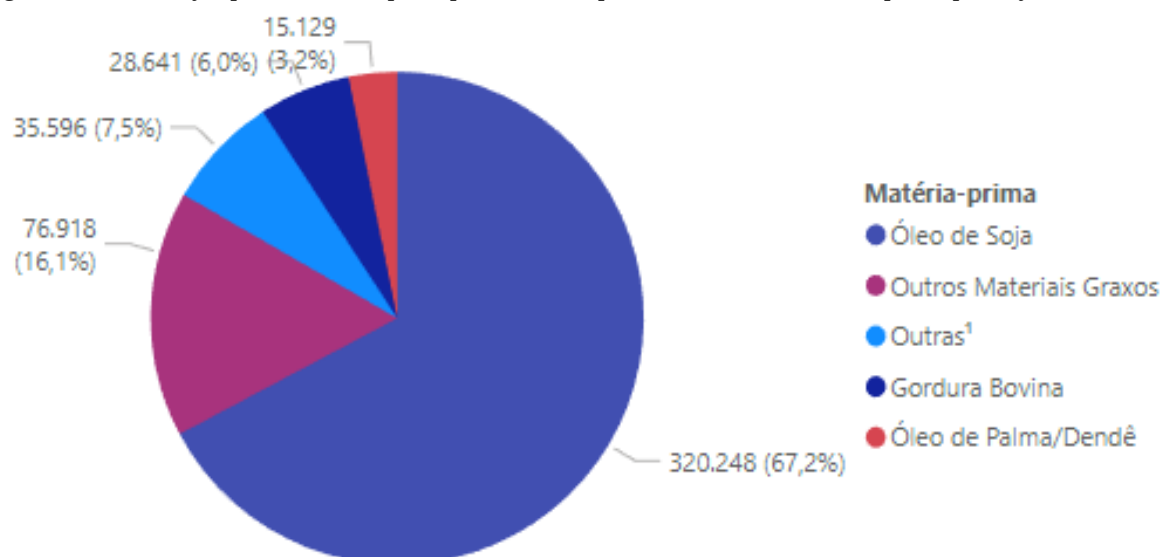
Mundialmente, a produção de biodiesel ocorre a partir de diversos tipos de oleaginosas, com destaque para soja, colza, girassol, pinhão manso, amendoim, algodão, dendê, milho e outros grãos que dependem do clima e condições de cada país produtor. O Brasil, que é extenso, possui a diversidade de climas e a aptidão agrícola que favorece a produção das oleaginosas de todo tipo. (OLIVEIRA et al., 2017). As principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel são mostradas na Tabela 1. Na Figura 5 é apresentada a distribuição percentual das principais matérias-primas utilizadas no Brasil em 2012.

Tabela 1- Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.

Óleos vegetais comestíveis	Óleos vegetais não- comestíveis	Origem animal	Outras fontes
Soja	<i>Jatropha curcas</i>	Banha de porco	Bactérias Algas
Açafrão-bastardo	Mahua (<i>Madhuca indica</i>)	Sebo bovino Gordura de aves	(cianobactérias)
Farelo de arroz	Pongamia	Óleo de peixe	Choupo
Cevada	Camelina		Fungos
Gergelim	Algodão		
Amendoim	Karanja		
Sorgo	Cumarú		
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).

Figura 4 – Distribuição percentual das principais matérias-primas utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel.



Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (Painel Dinâmico de Produtores do Biodiesel).

3.2 Predição de propriedades termodinâmicas

A estimativa de propriedades termodinâmicas de compostos e misturas é de extrema importância para estudo e otimização de processos químicos. Os dados termodinâmicos necessários para a caracterização de óleos, por exemplo, são solicitados pelas ferramentas de simulação de processos. Porém, existe um fator limitante quando se trata de simulação para ésteres e/ou biodieseis: a escassez de dados experimentais disponíveis na literatura. De fato, esses softwares de simulação utilizam correlações propostas a partir de um número limitado de ponto de dados (SAXENA; JAWALE; JOSHIPURA, 2013).

Quando se necessita de uma propriedade de um componente, existem três maneiras de obtê-la: (a) consultando banco de dados ou fontes bibliográficas, (b) obtendo-se através de ensaios laboratoriais e (c) aplicando métodos preditivos (CUNICO *et al.*, 2013). Vale destacar que a obtenção de dados de maneira experimental é o método mais complicado, visto que a aquisição dos equipamentos demanda alto valor monetário, podendo se tornar, dependendo da ocasião, economicamente inviável. Portanto, a escolha de outros caminhos para a estimativa de propriedades pode ser melhor, sobretudo a utilização de modelos preditivos. Porém, a utilização

deste último deve ser feita com bastante cautela, visto que é preciso selecionar, de forma precisa, os modelos que possuem a melhor confiabilidade possível de seus dados estimados.

3.3 Equações de estado cúbicas

van der Waals (vdW) propôs a primeira equação de estado cúbica (EdEC) que apresentou resultados qualitativos satisfatórios para a previsão do equilíbrio líquido-vapor. Mesmo não sendo muito precisa para a maioria das aplicações, esta EdEC deve ser mencionada, pois foi pioneira para o desenvolvimento de boas equações de estado cúbicas ao longo dos anos (VALDERRAMA, 2003). A equação vdW e as muitas modificações que agora estão disponíveis são casos especiais de uma equação cúbica genérica, que pode ser escrita de acordo com a Equação 5:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + d) + c(V - d)} \quad (1)$$

Em que a , b , c e d são parâmetros característicos de cada EdEC, podendo ser função da temperatura ou de algumas propriedades dos fluidos, como o fator acêntrico; P é a pressão; R é a constante dos gases; T é a temperatura e V é o volume molar.

A primeira EdEC a apresentar resultados quantitativos satisfatórios, após o modelo pioneiro de vdW, especialmente para a transição líquido-vapor foi a proposta por Redlich e Kwong (1949), cuja forma é apresentada pela Equação 6:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a_c \alpha(T)}{V(V + b)} \quad (2)$$

Em que $\alpha(T) = 1/T^{0,5}$; $a_c = 0,42748R^2T_c^{2,5}/P_c$; $b = 0,08664RT_c/P_c$; T_c é a temperatura crítica; P_c é a pressão crítica e ω é o fator acêntrico.

Soave (1972) propôs uma melhoria na equação proposta Redlich e Kwong (1949), a qual consistiu em uma equação para o parâmetro α em função da temperatura reduzida e do fator acêntrico, mantendo os outros termos da equação em sua forma original. Popularmente conhecida como equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK), sua forma é a seguinte:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a_c \alpha(T_r, \omega)}{V(V + b)} \quad (3)$$

Em que $a = 0,4278R^2T_c^2/P_c$; $b = 0,0867RT_c/P_c$; $\alpha(T_r, \omega) = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2$; $m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$; T_c é a temperatura crítica; e P_c é a pressão crítica.

(PENG; ROBINSON, 1976) melhoraram a equação proposta por Soave (1972), por meio de novos parâmetros para $\alpha(T_r, \omega)$ e modificando o termo atrativo – segundo termo do lado direito da Equação 3. Tais mudanças permitiram que este modelo apresentasse resultados mais acurados para o volume de líquidos e melhores representações do equilíbrio líquido-vapor para muitas misturas. (VALDERRAMA, 2003). A equação de Peng-Robison (PR) é representada pela Equação (4):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a_c \alpha(T_r, \omega)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (4)$$

Em que $0,45724R^2T_c^2/P_c$; $b = 0,07780RT_c/P_c$; $\alpha(T_r, \omega) = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2$; $m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$; T_c é a temperatura crítica; e P_c é a pressão crítica.

3.4 Translação de volume

Apesar de serem bastante utilizadas em projeto de processos químicos, em especial na indústria de petróleo e gás natural, de uma maneira geral, as equações de estado cúbicas não apresentam resultados satisfatórios para predições do volume molar de líquidos. Neste sentido, Martin (1979) sugeriu o conceito de translação de volume, o qual foi desenvolvido por Pénélox, Rauzy e Fréze (1982). O método consiste em uma correção no volume calculado pela EdEC, como mostrado na Equação 5.

$$V_{cor} = V_{EdEC} - c \quad (5)$$

Em que V_{cor} é o volume molar corrigido, V_{EdEC} é o volume molar calculado pela equação de estado e c é o fator de correção. O fator de correção de volume é normalmente obtido a partir de vários pontos de dados experimentais.

Pénélox, Rauzy e Fréze (1982) propuseram uma correlação para c acoplado à equação

de estado cúbica SRK, de acordo com a Equação 6.

$$c = \frac{0,40768RT_c}{P_c}(0,29441 - Z_{RA}) \quad (6)$$

Em que Z_{RA} é o fator de compressibilidade de Rackett, o qual pode ser estimado pela seguinte equação:

$$Z_{RA} = 0,2908 - 0,099\omega + 0,04\omega^2 \quad (7)$$

Outros métodos de translação de volumes foram propostos nas últimas décadas, sendo estes principalmente recomendados para calcular comportamento de fases e volumétrico de misturas de hidrocarbonetos e fluidos de reservatórios de petróleo (VALDERRAMA, 2003).

Ressalta-se que essas correlações foram propostas para cálculos de hidrocarbonetos, compostos polares e apolares, regiões saturadas, e componentes puros, e que há uma carência na literatura quando se trata de obtenção de massa específica com foco em ésteres graxos.

Sabe-se que as equações de estado cúbicas predizem as condições de equilíbrio vapor-líquido com uma precisão razoável. No entanto, as estimativas volumétricas com EOS de dois parâmetros não são tão precisas. Como tentativa de melhorar a descrição das propriedades volumétricas, Péneloux, Rauzy e Frèze (1982) propuseram uma translação de volume molar, c , que é usada para deslocar as previsões de volume com um valor constante ao longo de uma isoterma. Esta equação foi proposta para hidrocarbonetos puros até o n-decano (De Sant'Ana, 1999), e representada pelas Equações (8) e (9)

Péneloux et al. (1982)

$$c = 0,40769 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) (0,29441 - Z_{RA}) \quad (8)$$

$$Z_{RA} = 0,2908 - 0,099\omega + 0,04\omega^2 \quad (9)$$

Ungerer e Batut (1997) apresentaram uma análise detalhada dos desvios para as previsões volumétrica de compostos de hidrocarbonetos puros e em altas pressões. Com isso, eles perceberam que a 100 Mpa pode ser estabelecida uma relação linear entre o volume corrigido e a temperatura, assim como também para o peso molecular dos hidrocarbonetos.

Com isso, eles propuseram uma nova expressão dependente da temperatura e peso molecular para a translação de volume (De Sant’Ana, 1999), a qual é descrita pelas Equações (10) a (12)

Ungerer e Batut (1997)

$$c(T) = A * T + B \quad (10)$$

$$A = 0,023 - 0,00056 * MM \quad (11)$$

$$B = -34,5 + 0,4666 * MM \quad (12)$$

Para melhorar as estimativas da massa específica de líquidos, Forero e Velásquez (2015), a Equação de Estado modificada de Peng-Robinson (1976) foi transladada ajustando um volume de líquido saturado. O parâmetro é generalizado para hidrocarbonetos e gases para compostos polares, e mostraram melhores resultados principalmente para os componentes mais pesados.

Forero e Velásquez (2015)

$$c = (0,03209\omega - 0,01160) * \frac{RT_c}{P_c} \quad (13)$$

Lin e Duan (2005) propuseram uma correção empírica para melhorar a Equação de Estado de Peng-Robinson (1976) para apresentar densidades de líquidos puros e mistura de líquidos na região saturada, para diferentes fluidos polares e não polares, em que a correlação de translação de volume é dependente da temperatura e generalizada em função dos parâmetros críticos e da temperatura reduzida (LIN; DUAN, 2005). A correlação proposta é representada pelas Equações (14) a (18).

Lin e Duan (2005)

$$c(T) = C_c * f(T_r) \quad (14)$$

$$C_c = (v_{PR})_c - (v_{exp})_c = (0,3074 - Z_c) \frac{RT_c}{P_c} \quad (15)$$

$$f(T_r) = \beta + (1 - \beta) \exp(\gamma|1 - T_r|) \quad (16)$$

$$\beta = -2,8431 \exp[-64,2184(0,3074 - Z_c)] + 01735 \quad (17)$$

$$\gamma = -99,2558 + 301,6201Z_c \quad (18)$$

Nazarzadeh e Moshfeghian (2012) propuseram uma correlação de translação de volume através de uma melhoria de EdEC de Peng-Robinson (1976) dependente da temperatura para a predição de densidade de líquidos saturados de componentes puros e sistemas de gás condensado. A correlação é representada pelas Equações (19) a (23).

Nazarzadeh and Moshfeghian

$$c(T) = C_c g(T_R) \quad (19)$$

$$C_c = (0,3074 - Z_c) \frac{RT_c}{P_c} \quad (20)$$

$$g(T_r) = \gamma + (1 - \gamma)e^{(\beta|\alpha - T_r|)} \quad (21)$$

$$\gamma = -7,341 * 10^{13} (Z_c^{25,916}) + 0,11 \quad (22)$$

$$\beta = -44,226(e^{-5,365Z_c}) + 0,806 \quad (23)$$

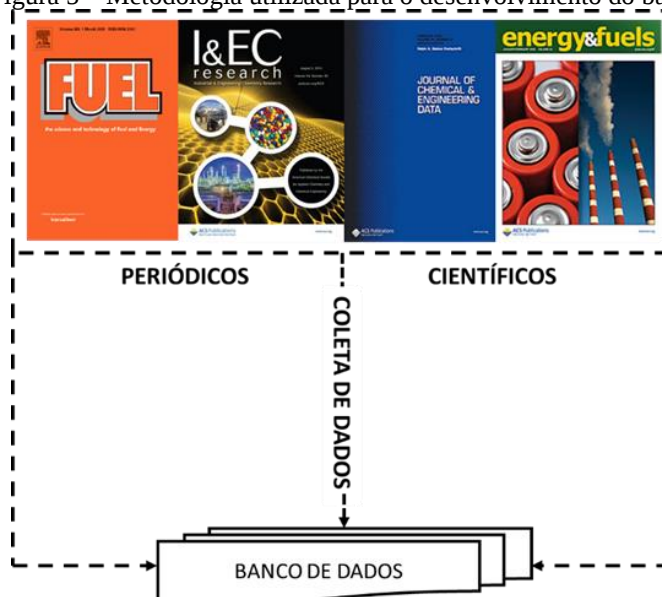
Em que, c é o fator de correção, T, T_c, P_c, Z_c, R são a temperatura, temperatura crítica, pressão crítica e fator de compressibilidade crítico e a constante dos gases, respectivamente e T_R e Z_R são a temperatura reduzida e o fator de compressibilidade de Rackett, a qual é representada pela razão entre a temperatura de um componente com sua temperatura crítica.

4 METODOLOGIA

4.1 Desenvolvimento do banco de dados

A análise de modelos é realizada a partir da comparação com dados experimentais dos sistemas de interesse. Neste sentido, o desenvolvimento de um banco de dados experimental de massa específica é uma etapa crucial para avaliação dos modelos estudados. Esta etapa consistiu na pesquisa de dados experimentais em periódicos científicos, seguida do seu armazenamento em planilhas do MS Excel®. Uma ilustração desse processo é apresentada na Figura 5.

Figura 5 – Metodologia utilizada para o desenvolvimento do banco de dados.



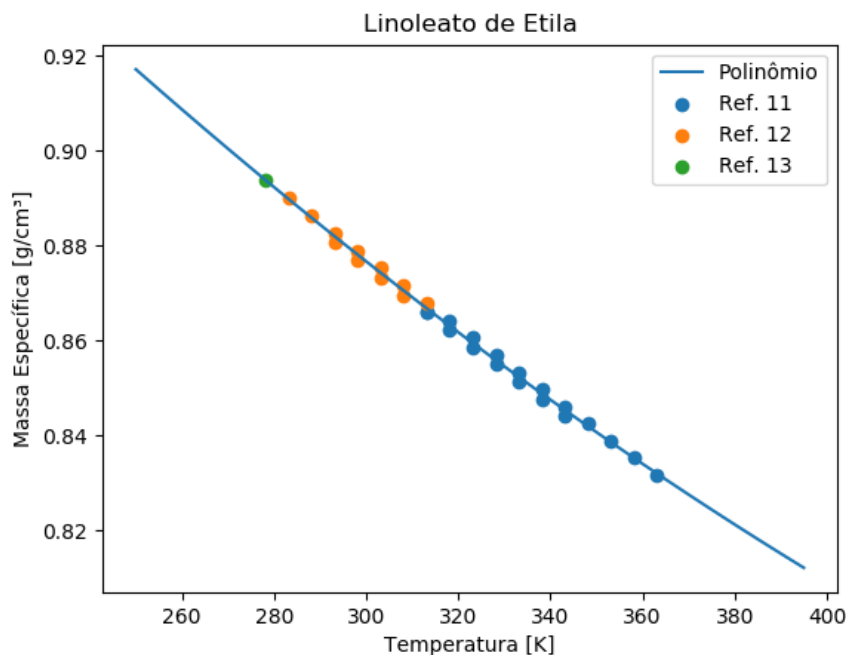
Fonte: Alves (2020).

4.2 Consistência dos dados experimentais

Os dados utilizados na avaliação dos modelos devem ser confiáveis. Uma vez que pode haver discrepâncias entre dados de um mesmo sistema em condições de temperatura e pressão iguais, é fundamental realizar uma análise de consistência nos dados presentes no banco de dados desenvolvido.

Para líquidos comuns, a massa específica apresenta-se como uma função decrescente em relação à temperatura, sendo razoável, à pressão atmosférica, a representação da massa específica de líquidos por um polinômio de segundo grau em relação à temperatura. Com isso, neste trabalho, foi realizada uma regressão não linear, no Python, através da função *polyfit* da biblioteca *numpy* dos dados experimentais à pressão atmosférica para verificar sua consistência e retirar aqueles valores que apresentaram desvios superiores a 1% em relação ao polinômio, como ilustrado na Figura 6 para o etil tetradecanoato.

Figura 6 – Massa específica do etil tetradecanoato em função da temperatura à pressão atmosférica.



Fonte: Autoria própria.

Esta análise é necessária pois a construção do banco de dados foi feita sob diversas referências, as quais apresentam diferenças, a saber: épocas distintas, métodos experimentais, ambiente em que se fez os experimentos, pureza, incerteza da medida, entre outros.

4.3 Equações de estado cúbicas e correlações de translação de volume avaliadas

Neste trabalho, analisaram-se as duas principais EdECs utilizadas em simuladores de processos (SRK e PR) e cinco correlações de translação de volume (CVTs) encontradas na literatura, a serem acopladas a uma das EdECs avaliadas. Considerando que cada “modelo” analisado é composto de uma EdEC com ou sem uma CVT, no total, 9 modelos foram avaliados, conforme pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Modelos analisados neste trabalho.

Modelo	EdEC	CVT
SRK – ST	SRK	sem translação
SRK – PX	SRK	Péneloux, Rauzy e Fréze (1982)
PR – ST	PR	sem translação
PR – UB	PR	Unger e Batut (1997)
PR – LD	PR	Lin e Duan (2005)

PR - NM

PR

Nazarzadeh e Moshfeghian (2013)

PR – FV

PR

Forero e Velásquez (2016)

 Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Como visto nas seções 3.3 e 3.4, valores de T_c , P_c , ω e T_b podem ser variáveis de entrada nos modelos apresentados. Uma vez que nem todos os ésteres graxos apresentam dados experimentais de tais propriedades, valores estimados por modelos preditivos torna-se necessários. Todos os cálculos realizados neste trabalho utilizaram as constantes físicas sugeridas por Evangelista et al. (2018).

4.4 Cálculo do volume molar

A resolução de uma equação cúbica é relativamente simples, mas quando se pretende resolvê-la inúmeras vezes, torna-se imprescindível o uso de uma ferramenta computacional. Para isso, faz-se necessário o uso de uma linguagem de programação, onde a realização dos cálculos exaustivos torna-se uma tarefa simples. Neste trabalho, a linguagem utilizada para a realização dos cálculos foi o Python, ferramenta bastante dinâmica, de fácil uso e com vasta biblioteca numérica; juntamente com o Microsoft Excel, que foi usado para armazenar os dados de entrada do código e para análise dos resultados. Além disso, no Python, foram calculados os fatores de correções das correlações abordadas, o volume transladado e a análise estatística, contendo: desvio absoluto médio (DAM), desvio absoluto relativo médio (%DARM), desvio relativo médio (%DRM) e a plotagem e da exportação dos gráficos (ρ vs. T); para as quatro subdivisões dos ésteres: metil-éster saturado, metil-éster insaturado, etil-éster saturado e etil-éster insaturado.

Através das EdECs pode-se obter valores tanto para o volume molar da fase líquida, quanto como para a vapor; sendo a fase líquida representada pela raiz de menor valor e fase vapor de maior valor, caso apresente três raízes distintas. Apesar de as três raízes da EdEC genérica poderem ser determinadas analiticamente, é comum obtê-las a partir de métodos numéricos, devido à “facilidade” de resolução quando aplicadas à softwares, como linguagens de programação. Com o intuito de evitar problemas de convergência, a equação passa ser escrita de forma adequada para a determinação de uma raiz em particular (SMITH.; VAN NESS; ABBOT, 2007). No caso da fase líquida, a raiz é obtida pela seguinte equação:

$$V = b + (V + \epsilon b)(V + \sigma b) \left[\frac{RT + bP - VP}{a(T)} \right] \quad (24)$$

Em que b e $a(T)$ são os mesmos apresentados na seção 3.3. Os parâmetros σ e ϵ são parâmetros característicos da EdEC e são apresentados na Tabela 3.

Utilizando o b como estimativa inicial de V na Equação 24, a raiz da fase líquida é encontrada, caso esteja presente. Com o intuito de melhorar a convergência, prefere-se calcular o fator de compressibilidade, o qual pode ser obtido pela seguinte expressão:

$$Z = \beta + (Z + \epsilon b)(Z + \sigma b) \left[\frac{1 + \beta - Z}{q\beta} \right] \quad (25)$$

Em que

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (26)$$

$$\beta = \frac{\Omega P_r}{T_r} \quad (27)$$

$$q = \frac{\Psi \alpha(T_r)}{\Omega T_r} \quad (28)$$

Para uma dada equação, ϵ e σ são constantes, P_r e T_r são a pressão e a temperatura crítica reduzida (razão entre a propriedade nas condições do sistema e o seu valor no estado crítico), $\alpha(T_r)$ é uma função empírica para cada EdEC, Ω e Ψ são constantes, independentes da substância e determinados, para uma dada EdEC, a partir dos valores especificados de ϵ e σ . Estes parâmetros são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros característicos das equações cúbicas SRK e PR.

EdEC	σ	ϵ	Ω	Ψ
SRK	1	0	0,08664	0,42748
PR	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0,07780	0,45724

Fonte: Smith, van Ness e Abbot (2007).

Para o processo iterativo, usa-se como estimativa inicial de $Z = \beta$ para que se obtenha a raiz da fase líquida, no lado direito da equação. No código desenvolvido neste trabalho, as raízes da fase líquida foram calculadas através da função *Fsolve* da linguagem de programação Python. Esta função entra com a equação em questão, a estimativa inicial e a tolerância admitida. Após o cálculo dos volumes pelas EdECs, no mesmo código, é realizado os cálculos dos volumes transladados de acordo com a Equação 5; em seguida é realizada a análise estatística.

4.5 Propriedades do biodiesel

Essencialmente, o biodiesel é uma mistura de ésteres graxos, podendo conter composições variadas, a depender da matéria-prima. Neste sentido, regras de misturas devem ser empregadas para a obtenção das propriedades do biodiesel, as quais são apresentadas a seguir:

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (29)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (30)$$

$$c_m = \sum_{i=1}^n x_i c_i \quad (31)$$

Em que, a_m e b_m são os parâmetros das EdECs para as misturas, c_m é o fator de correção da mistura. Os parâmetros a_i , b_i e c_i são os referidos parâmetros para cada i -ésimo componente da mistura. O coeficiente de interação binária não foi considerado, ou seja, $k_{ij} = 0$.

4.6 Análise estatística

Os parâmetros estatísticos representados nas Equações 32 a 34 foram utilizados na avaliação e comparação dos métodos presentes na Tabela 2. O DMA (Desvio Médio Absoluto) mede o desvio absoluto entre um valor calculado e um valor experimental. O %DMAR (Desvio

Médio Absoluto Relativo) representa uma média aritmética geral dos desvios relativos em módulo e o DMR (desvio médio relativo) avalia se o modelo está superestimando ou subestimando os dados experimentais.

$$DAM = \frac{1}{N_{dados}} \sum_j |V_{m_i}^{calc} - V_{m_i}^{exp}| \quad (32)$$

$$\%DMAR = \frac{1}{N_{dados}} \sum_i^{Ndados} \left| \frac{V_{m_i}^{calc} - V_{m_i}^{exp}}{V_{m_i}^{exp}} \right| \times 100 \quad (33)$$

$$DMR = \frac{1}{N_{dados}} \sum_{i=1}^{Ndados} (V_{m_i}^{calc} - V_{m_i}^{exp}) \quad (34)$$

Em que $V_{m_i}^{calc}$ e $V_{m_i}^{exp}$ são os volumes molares calculados e experimentais, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Banco de dados experimentais

Ao todo, 4.922 dados experimentais de 38 ésteres graxos foram coletados, em ampla faixa de temperatura (273,00 a 573,00) K e pressão (0,83 a 1297,80) bar; já para os biodieseis, constam no banco de dados 2.464 dados experimentais de 14 biodieseis, também em ampla faixa de temperatura (283,00 a 413,00) K e pressão (1,000 a 2.000) bar. O banco dados desenvolvido consta representados nas Tabelas 4 e 5, para ésteres e biodieseis, respectivamente. Detalhes do banco de dados são representados nas Tabelas 4, 5 e 6.

Tabela 4 – Resumo do banco de dados experimentais de ésteres a pressão ambiente

Éster	Nº Dados	Nº Referências	Faixa – T (K)	Faixa – P (Bar)
Undecanoato de metila	5	4	293,15 – 313,15	atm
tridecanoato de metila	4	3	293,15 – 313,15	atm
pentadecanoato de metila	5	4	293,15 – 313,15	atm
palmitoleato de metila	18	1	278,15 – 363,15	atm
margarato de metila	1	1	313,15 – 313,15	atm
Nonadecanoato de metila	1	1	313,15 – 313,15	atm
araquidato de metila	12	2	313,15 – 373,15	atm
gadoleato de metila	20	1	278,15 – 373,15	atm
araquidonato de metila	1	1	293,15 – 293,15	atm

behenato de metila	9	1	333,15 – 373,15	atm
erucato de metila	20	2	278,15 – 363,15	atm
lignocerato de metila	8	1	338,15 – 373,15	atm
pelargonato de etila	12	4	293,15 – 353,15	atm
palmitato de etila	37	7	298,15 – 573,15	atm
margarato de etila	2	1	303,15 – 308,15	atm
estearato de etila	28	5	308,15 – 513,15	atm
linolenato de etila	20	5	278,15 – 373,15	atm
araquidato de etila	12	1	318,15 – 373,15	atm

Tabela 5 – Resumo do banco de dados experimentais de ésteres a variadas pressões.

Éster	Nº Dados	Nº Referências	Faixa – T (K)	Faixa – P (Bar)
caproato de metila	156	16	283,15 – 413,15	0,20 – 600,00
enantato de metila	154	15	283,15 – 433,15	0,20 – 600,00
caprilato de metila	201	18	273,15 – 453,15	0,20 – 600,00
pelargonato de metila	112	8	293,15 – 363,15	1,00 – 600,00
caprato de metila	283	25	273,15 – 453,15	1,00 – 600,00
laurato de metila	618	26	283,15 – 453,15	0,20 – 600,00
miristato de metila	262	19	293,15 – 453,15	0,92 – 800,00
palmitato de metila	122	12	293,15 – 415,67	0,83 – 500,00
estearato de metila	44	10	310,95 – 513,15	0,83 – 1,01
oleato de metila	352	12	270 – 470	0,83 – 1000,00
linoleato de metila	611	10	270 – 470	0,83 – 1297,80
linolenato de metila	28	4	278,15 – 363,15	0,83 – 1,01
etil caproato	42	11	288,15 – 423,15	0,92 – 1,01
etil enantato	59	6	288,15 – 443,15	0,92 – 15,15
etil caprilato	117	22	278,15 – 453,15	0,92 – 20,54
etil caprato	250	19	283,15 – 453,15	0,92 – 1000,00
laurato de etila	509	22	283,15 – 353,15	0,92 – 600,00
miristato de etila	431	14	283,15 – 453,15	0,92 – 1000,00
oleato de etila	256	5	278,15 – 413,15	1,00 – 600,00
linoleato de etila	40	3	278,15 – 363,15	1,00 – 20,47

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

atm: pressão atmosférica; T: temperatura; P: pressão.

Tabela 6 – Resumo do banco de dados experimentais de biodieseis.

Biodieseis	Dados	Nº Referências	Componente majoritário	Faixa – T (K)	Faixa – P (Bar)
Colza	298	2	C18:1	283,15 – 393,15	1,0 – 2000,0
Palma	84	1	C16:0	283,15 – 333,15	1,0 – 450,0
Soja	431	3	C18:2	283,15 – 393,15	1,0 – 2000,0
Soja + Colza	84	1	C18:1	283,15 – 333,15	1,0 – 450,0
Colza + Palma	84	1	C18:1	283,15 – 333,15	1,0 – 450,0
Soja + Palma	84	1	C18:1	283,15 – 333,15	1,0 – 450,0
Soja + Coza + Palma	84	1	C18:1	283,15 – 333,15	1,0 – 450,0
Biodiesel purificado	324	1	C18:1	288,12 – 396,76	4,3 – 129,8
Algodão	120	1	C18:2	288,15 – 358,15	1,0 – 300,0
Girassol - metílico	238	1	C18:2	288,15 – 413,15	1,0 – 600,0
Girassol - etílico	238	1	C18:2	288,15 – 413,15	1,0 – 600,0
Banha - metílico	208	1	C18:1	288,15 – 413,15	1,0 – 600,0
Resíduo de óleo de cozinha	136	1	C14:0	298,15 – 393,15	1,0 – 2000,0
Spirulina Platensis	51	1	C16:0	293,15 – 353,15	1,0 – 1400,0

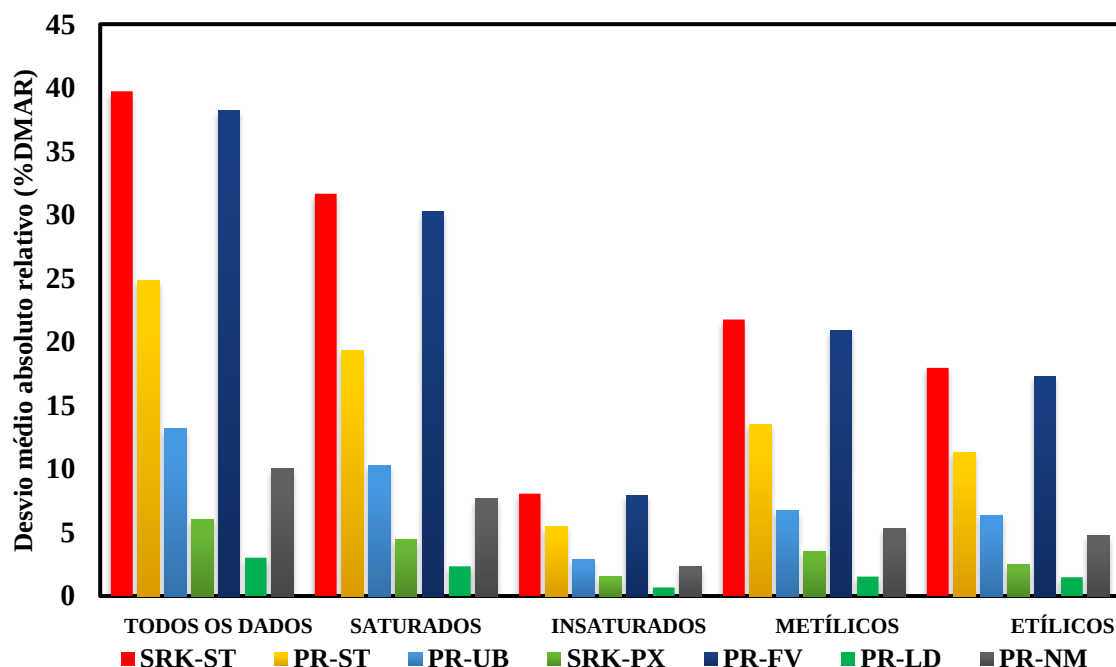
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Atm: pressão atmosférica; T: temperatura; P: pressão.

5.2 Ésteres graxos

A Figura 7 representa os resultados dos %DMAR encontrados à pressão atmosférica para os modelos avaliados. Como pode ser observado, para os ésteres puros, o modelo de PR-LD obteve o melhor resultado geral (%DMAR = 3,00%, DAM = $9,25 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e DMR = 2,55), seguido do método de SRK-PX (%DMAR = 5,98%, DAM = $13,14 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e DMR = -1,54). O método de PR-UB obteve bom resultado para os compostos insaturados (%DMAR = 2,87%, DAM = $40,83 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e DMR = 2,71), porém não apresentou bons resultados para as outras classes, o que é compreensível, dito que a correlação de translação de volume de Unger e Batut (1997) foi desenvolvida para hidrocarbonetos a altas pressões. Das EdECs sem translação de volume, o modelo de PR apresentou os menores desvios: %DMAR = 24,80%, DAM = $75,14 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e DMR = 24,80 para pressão atmosférica; porém estes resultados não podem ser considerados satisfatórios. Os valores de todos os desvios à pressão atmosférica estão contidos nas Tabelas 7.

Figura 7 – Desvio médio absoluto relativo (%DMAR) para ésteres à pressão atmosférica.



Fonte: Produzido pelo autor

Tabela 7 – Análise estatística da massa específica dos ésteres graxos para a pressão atmosférica

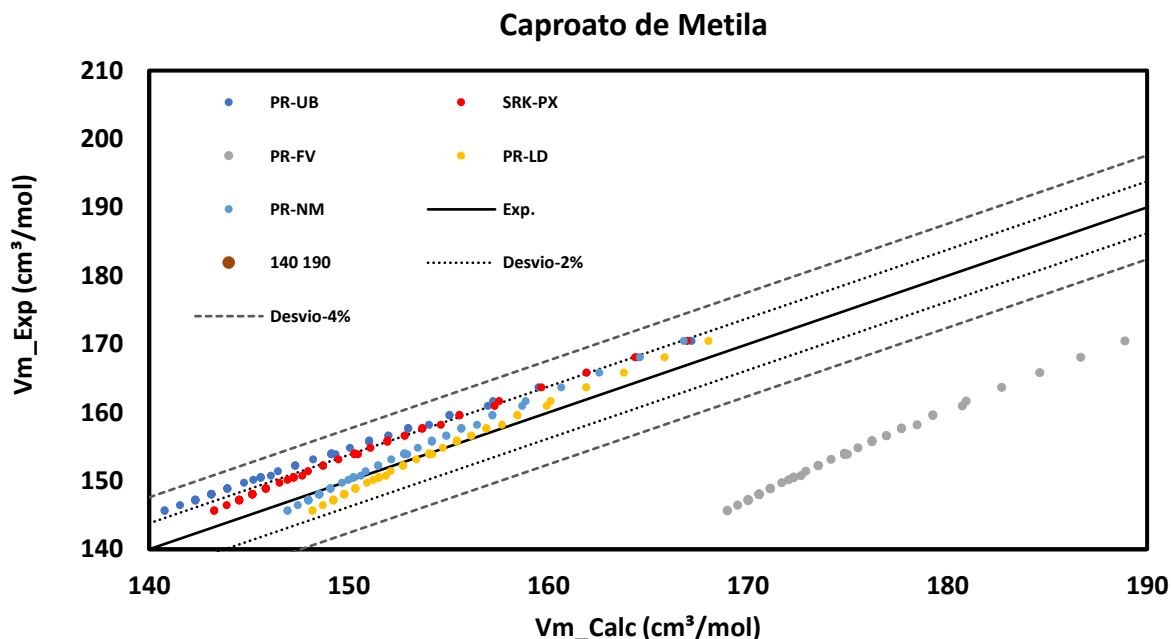
Parâmetro Estatístico	SRK		PR				
	ST	PX	ST	UB	FV	LD	NM
Ésteres Saturados (1605 dados de 28 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	87,57	11,17	55,43	30,46	84,1	6,86	22,80
%DMAR (%)	31,66	4,44	19,30	10,27	30,29	2,34	7,69
DMR	31,67	-0,24	19,30	8,79	30,29	1,92	7,53
Ésteres Insaturados (315 dados de 10 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	28,79	5,41	19,70	10,36	28,2	2,39	8,42
%DMAR (%)	8,05	1,54	5,50	2,87	7,91	0,66	2,34
DMR	8,06	-1,54	5,50	2,72	7,92	0,63	2,34
Ésteres Metílicos (1072 dados de 24 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	63,29	10,11	40,60	21,15	61,16	4,70	16,50
%DMAR (%)	21,76	3,49	13,47	6,76	20,91	1,52	5,311
DMR	21,77	-1,18	13,47	6,09	20,92	1,21	5,24
Ésteres Etílicos (848 dados de 14 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	53,08	6,47	34,53	19,67	51,31	4,55	14,72
%DMAR (%)	17,96	2,49	11,32	6,3	17,29	1,47	4,73
DMR	17,96	-0,60	11,33	5,41	17,29	1,34	4,64
No geral (1920 dados de 28 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	116,37	<u>16,58</u>	75,14	40,83	112,48	<u>9,25</u>	31,22
%DMAR (%)	39,72	<u>5,98</u>	24,80	13,14	38,21	<u>3,00</u>	10,04
DMR	39,73	<u>-1,78</u>	24,80	11,51	38,21	<u>2,55</u>	9,88

Fonte: Elaborado pelo autor

Legenda: **Negrito** – menores desvios

Para ilustrar o comportamento de um dos ésteres avaliados, na Figura 8, o comportamento do volume molar experimental em relação ao volume molar calculado através das equações transladas para o caproato de metila à pressão atmosférica é apresentado.

Figura 8 – Volume molar experimental vs. volume calculado para o caproato de metila à pressão atmosférica.



Fonte: Produzido pelo autor

A partir dessa figura, verifica-se que a equação de PR em conjunto com a correlação de Lin-Duan (LD) é o modelo que apresenta o melhor comportamento em relação aos dados. Por outro lado, a mesma EdEC (PR) com a correlação proposta por Forero-Velásquez (FV) fica totalmente fora de aplicação em relação aos dados experimentais (linha reta) e às linhas dos erros, as quais crescem de 2% para 4% à medida em que se afastam dos dados experimentais. Isso mostra o quanto a escolha da correlação de translação de volumes é importante para uma predição adequada do volume molar e, conseqüentemente da massa específica, uma vez que são propriedades dependentes e apresentam resultados análogos.

Para os ésteres a altas pressões verificou-se que os resultados obtidos não são favoráveis para as mesmas correlações que apresentaram bons comportamentos em pressão ambiente. Os resultados dos métodos de translação de volume não possuem melhorias quando aplicadas às suas respectivas equações de estado cúbicas, pelo contrário, a EdEC PR sem translação de volume (PR-ST) foi a equação que apresentou os melhores resultados para todas as classes analisadas, principalmente para os ésteres insaturados (%DMAR = 4,99%, DAM = 17,09 cm³/mol e DMR = -0,0077), como mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 – Análise estatística da massa específica dos ésteres graxos para altas pressões

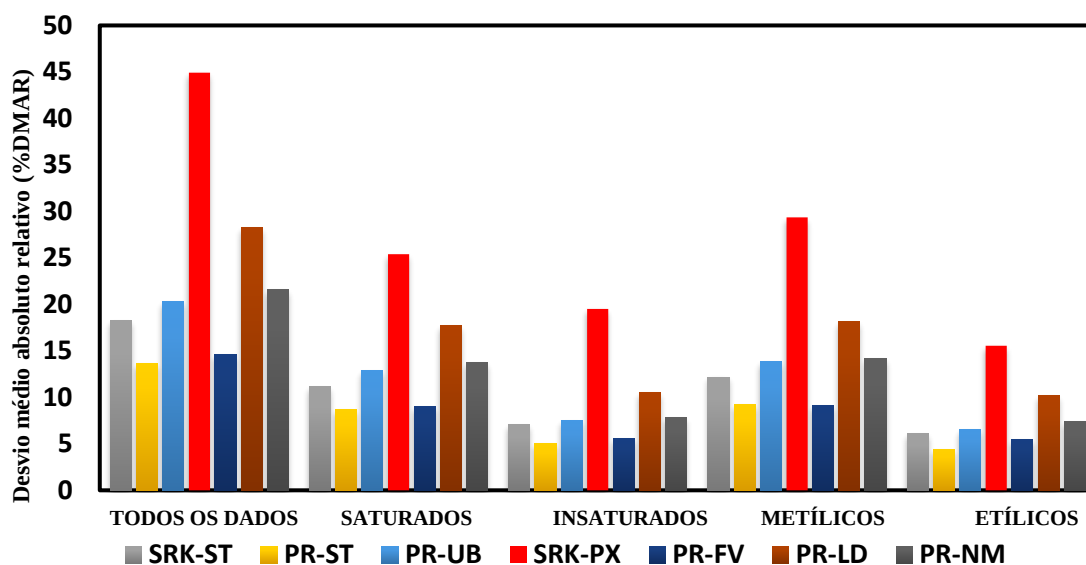
Parâmetro Estatístico	SRK		PR				
	ST	PX	ST	UB	FV	LD	NM
Ésteres Saturados (1605 dados de 28 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	27,570	63,366	20,870	30,861	22,957	44,325	33,706
%DMAR (%)	11,117	25,406	8,643	12,847	9,059	17,713	13,735
DMR	-0,006	-0,252	-0,030	-0,112	0,059	-0,176	-0,128
Ésteres Insaturados (315 dados de 10 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	24,4237	66,3373	17,0914	25,3067	19,3194	35,9552	26,5621
%DMAR (%)	7,1176	19,5031	4,9935	7,4953	5,5321	10,5738	7,8357
DMR	0,0002	-0,1950	-0,0077	-0,0652	0,0431	-0,1052	-0,0710
Ésteres Metílicos (1072 dados de 24 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	34,316	84,043	25,260	37,711	25,807	50,759	39,001
%DMAR (%)	12,174	29,350	9,223	13,809	9,108	18,126	14,163
DMR	-0,010	-0,293	-0,033	-0,124	0,056	-0,181	-0,131
Ésteres Etilícos (848 dados de 14 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	17,678	45,660	12,702	18,457	16,470	29,521	21,267
%DMAR (%)	6,061	15,559	4,414	6,534	5,483	10,160	7,408
DMR	0,005	-0,155	-0,004	-0,053	0,045	-0,101	-0,067
No geral (1920 dados de 28 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	51,993	129,703	37,962	56,168	42,277	80,280	60,268
%DMAR (%)	18,235	44,909	13,637	20,343	14,591	28,287	21,571
DMR	-0,005	-0,447	-0,037	-0,177	0,102	-0,282	-0,199

Fonte: Elaborado pelo autor

Legenda: **Negrito** – menores desvios

Os dados contidos na Tabela 7 são representados graficamente através da Figura 9.

Figura 9 – Desvio médio absoluto relativo (%DMAR) para ésteres em altas pressões.



Fonte: Produzido pelo autor.

5.3 Biodieseis

Considerando todos os dados, assim como para a classe dos biodieseis metílicos, a equação de PR-FV (%DMAR = 3,88%, DAM = $12,93 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e DMR = $-3,37$), seguida de PR-LD (%DMAR = 4,04%, DAM = $13,53 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e DMR = $-4,47$) apresentaram os melhores resultados, como mostra a Tabela 9, e ilustrados na Figura 10.

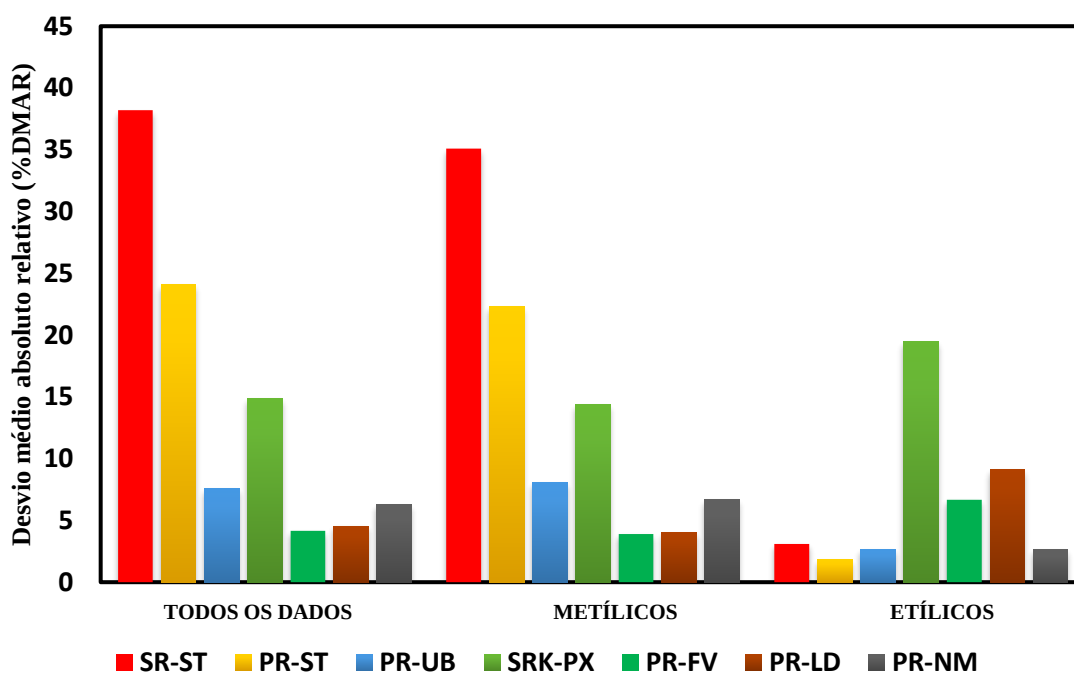
Tabela 9 – Análise estatística da massa específica dos biodieseis

Parâmetro Estatístico	SRK		PR				
	ST	PX	ST	UB	FV	LD	NM
No geral							
DAM (cm^3/mol)	24,64	15,18	49,51	13,86	20,53	24,64	49,51
%DMAR (%)	7,58	4,54	14,87	4,16	6,32	7,58	14,87
DMR	6,29	-4,93	-15,92	-3,70	4,72	6,29	-15,92
Biodieseis Metílicos							
DAM (cm^3/mol)	26,34	13,53	47,82	12,93	21,78	26,34	47,82
%DMAR (%)	8,10	4,05	14,38	3,89	6,71	8,10	14,38
DMR	6,71	-4,47	-15,52	-3,37	5,16	6,71	-15,52
Ésteres Metílicos							
DAM (cm^3/mol)	8,79	30,68	65,30	22,54	8,86	8,79	65,30
%DMAR (%)	2,67	9,12	19,51	6,67	2,65	2,67	19,51
DMR	2,33	-9,18	-19,57	-6,74	0,53	2,33	-19,57

Fonte: Elaborado pelo autor

Legenda: **Negrito** – menores desvios

Figura 10 – Desvio médio absoluto relativo (%DMAR) para biodieseis.



Fonte: Produzido pelo autor.

Como pode ser observado na Figura 10, para os biodieseis etílicos, a equação de estado cúbica de Peng e Robinson (1976) apresentou os menores desvios. Neste trabalho, observou-se que os desvios tendem a aumentar à medida que a quantidade de dados avaliados aumenta. Logo, pode-se dizer que este resultado talvez seja decorrente da pequena quantidade de dados nesta classificação (ésteres etílicos), se comparada à quantidade total (todas as classificações).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, duas equações de estado cúbicas e cinco correlações de translação de volumes para o cálculo da massa específica de ésteres graxos e biodieseis (mistura de ésteres) em ampla faixa de temperatura e pressão foram avaliadas. Para o estudo, um algoritmo na linguagem Python foi desenvolvido. O modelo que apresentou melhores resultados para a predição da massa específica de ésteres graxos à pressão ambiente foi a equação de estado cúbica de Peng e Robinson (1976) com o volume corrigido pela correlação proposta por Lin e Duan (2005), com %DMAR = 3,00%, DAM = $9,25 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e DMR = 2,55. Já para condições de altas pressões, a equação de Peng e Robinson (1976) sem translação de volumes (PR-ST) apresentou os menores desvios para todas as classes avaliadas, com %DMAR = 4,99%, DAM = $17,09 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e DMR = -0,007). Já para os biodieseis, o modelo que apresentou melhores resultados foi a EdEC de Peng e Robinson (1976) corrigida pela correlação desenvolvida por Forero e Velásquez (2016) (%DMAR = 4,16%, DAM = $13,89 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e DMR = -3,70).

7. REFERÊNCIAS

ALVES, A. A. A. **Avaliação de métodos preditivos para o cálculo da viscosidade dinâmica de ésteres presents no biodiesel**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Unidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2020.

AL-ZUHAIR, S. Production of biodiesel: possibilities and challenges. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 3, p. 246–256, 2012. DOI: 10.1002/bbb.2.

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, 2012. DOI: 10.1016/j.rser.2012.01.003.

BIODIESEL. **Portal São Francisco**. Disponível em: < [< Biodiesel, Combustível, Brasil, O que é, Energia Biodiesel \(portalsaofrancisco.com.br\)>](http://Biodiesel, Combustível, Brasil, O que é, Energia Biodiesel (portalsaofrancisco.com.br))>

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, 2013. DOI: 10.1016/j.fluid.2013.04.004.

DO CARMO, F. R. **Determinação de propriedades do biodiesel utilizando modelos preditivos**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

EVANGELISTA, N. S. **Avaliação de modelos preditivos para a estimativa de propriedades físicas de ésteres de ácidos graxos**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, 2018.

FORERO, G. L. A.; VELÁSQUEZ, J. J. A. A generalized cubic equation of state for non-polar and polar substances. **Fluid Phase Equilibria**, v. 418, p.74-87, 2016. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.09.045.

LIN, H.; DUAN, Y. Y. Empirical correction to the Peng-Robinson equation of state for the saturated region. **Fluid Phase Equilibria**, v. 233, n. 2, p. 194-203, 2005. DOI: 10.1016/j.fluid.2005.05.008.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000600044.

MARTIN, J. J. Cubic equations of state-which? **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 18, n. 2, p. 81–97, 1979. DOI: 10.1021/i160070a001.

NAZARZADEH, M.; MOSHFEGHIAN, M. New volume translated PR equation of state for pure compounds and gas condensate systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 337, p. 214-223, 2013. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.10.003.

OLIVEIRA, T. *et al.* Um estudo de matérias-primas para fabricação de biodiesel. **Educação, Gestão e Sociedade**, v. 7, n. 27, p. 1–30, 2017. Disponível em: http://uniesp.edu.br/sites/_biblioteca/revistas/20170919090714.pdf. Acesso em: 13 jun. 2022.

PÉNELOUX, A.; RAUZY, E.; FRÉZE, R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 8, n. 1, p. 7–23, 1982. DOI: 10.1016/0378-3812(82)80002-2.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976. DOI: 10.1021/i160057a011.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. **Chemical Review**, v. 44, n. 1, p. 233–244, 1949. DOI: 10.1021/cr60137a013.

SAXENA, P.; JAWALE, S.; JOSHIPURA, M. H. A review on prediction of properties of biodiesel and blends of biodiesel. **Procedia Engineering**, v. 51, p. 395-402, 2013. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.01.055.

SCABURI, G. **Utilização de resíduos de madeira candeia (*Eremanthus erythropappus*) como antioxidante para biodiesel**; Dissertação, Universidade Estadual de Centro-Oeste; Guarapuava - PR; 70 pág. 2017

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7. ed. Tradução de Fernando P. Pellegrini. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redkh-Kwong EOS. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972. DOI: 10.1016/0009-2509(72)80096-4.

TOMA, D. **Análise da qualidade de óleos vegetais em sementes intactas por RMN de baixa resolução**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

UNGERER, P.; BATUT, C. Prédiction des propriétés volumétriques des hydrocarbures par une translation de volume améliorée. **Revue de L'Institut Français du Pétrole**, v. 52, n. 6, 609-623. DOI: 10.2516/ogst:1997062.

VALDERRAMA, J. O. The state of the cubic equations of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1603-1618, 2003. DOI: 10.1021/ie020447b.