



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS  
SOBRE O DESEMPENHO DA EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON  
NA AVALIAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES  
ENVOLVENDO TRIGLICERÍDEOS, ÉSTERES E GLICEROL**

**SARAH ARVELOS**

**Uberlândia - MG**  
**2013**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS  
SOBRE O DESEMPENHO DA EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON NA  
AVALIAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES  
ENVOLVENDO TRIGLICERÍDEOS, ÉSTERES E GLICEROL**

Sarah Arvelos

Orientadora: Lucienne Lobato Romanielo

Co-orientadora: Carla Eponina Hori

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

UBERLÂNDIA - MG

2013

---

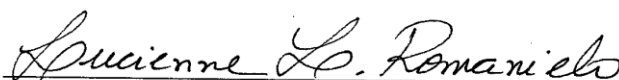
A795a Arvelos, Sarah, 1986-  
2013      Avaliação de métodos de contribuição de grupos sobre o desempenho da Equação de Peng-Robinson na avaliação do equilíbrio químico e de fases envolvendo triglicerídeos, ésteres e glicerol / Sarah Arvelos. - 2013.  
167 f. : il.  
Orientadora: Lucienne Lobato Romanielo.  
Coorientadora: Carla Eponina Hori.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Inclui bibliografia.

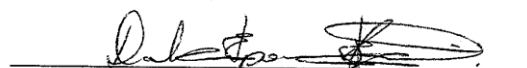
1. Engenharia química - Teses. 2. Biodiesel - Teses. I. Romanielo, Lucienne Lobato. II. Hori, Carla Eponina. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

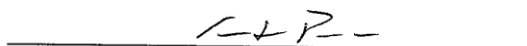
CDU: 66.0


DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 29 /07 /2013

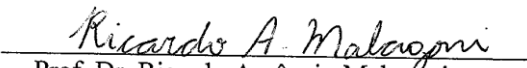
BANCA EXAMINADORA:

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Lucienne Lobato Romanielo  
Orientadora (PPG-EQ/UFU)

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Carla Eponina Hori  
Co-Orientadora (PPG-EQ/UFU)

  
Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa  
(EQ/UFRJ)

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Érika Ohta Watanabe  
(PPG-EQ/UFU)

  
Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagóni  
(FEQ/UFU)

Dedico esta dissertação aos meus irmãos: Victor, Laira, Larissa, Érika, Maria Rita e César e à minha mãe, Déborah, para que nunca se esqueçam que um sonho pode virar realidade independente das adversidades de nossas vidas.

Ao meu companheiro Raul pela paciência e apoio durante minha vida acadêmica.

## **AGRADECIMENTOS**

Às minhas orientadoras, Lucienne e Carla, que acreditaram no meu potencial. Agradeço a pela paciência e pela amizade.

Aos professores do programa de pós-graduação em Engenharia Química da UFU que participaram da minha formação. Em especial ao professor Adilson pelo auxílio ao me emprestar seu computador e aos professores Moilton e Érika pelas dicas e correções no trabalho durante minha Qualificação.

À colega de pós-graduação Letícia Rade, por me auxiliar nos cálculos iniciais deste trabalho.

Às colegas de pós-graduação Karen e Letícia Raquel por compartilharem da minha ansiedade durante a pós-graduação.

Ao CNPQ e à Vale pelo apoio financeiro.

“Ignorante não é aquele sem instrução;  
é aquele que não conhece a si próprio”.

*Jiddu Krishnamurti*

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>xiii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xvi</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xvii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
2.1. Biodiesel e Reação de Transesterificação .....	5
2.1.1. Produção de Biodiesel em Condições Supercríticas.....	7
2.2. Equilíbrio Líquido-Vapor a Altas Pressões.....	11
2.2.1. Equilíbrio Líquido-Vapor Binário .....	11
2.2.2. Equilíbrio Líquido-Vapor Durante a Reação de Transesterificação .....	13
2.3. Equilíbrio Químico da Reação de Transesterificação com Álcool Supercrítico	
17	
2.4. Modelagem Termodinâmica.....	20
2.4.1. Equilíbrio Químico Homogêneo .....	20
2.4.2. Equilíbrio Líquido-Vapor para Altas Pressões .....	21
2.4.2.1. Critério de Equilíbrio.....	21
2.4.2.2. Coeficiente de Fugacidade.....	22
2.4.2.3. Formulação Simétrica do ELV .....	25
2.4.3. Equações de Estado .....	25
2.4.3.1. Equação de Estado Baseada na Termodinâmica Clássica.....	26
2.4.3.2. Equações de Estado Baseadas na Termodinâmica Estatística.....	28
2.4.4. Estimação de Propriedades Termodinâmicas .....	33



2.4.4.2.	Temperatura Normal de Ebulição ( $T_b$ ) .....	37
2.4.4.3.	Propriedades Críticas .....	39
2.4.4.4.	Fator Acêntrico ( $\omega$ ) .....	40
2.4.4.5.	Pressão de Saturação ( $P^{vp}$ ) .....	42
2.4.4.6.	Capacidade Calorífica de Gases ( $C_{pG}$ ) .....	42
2.4.4.7.	Entalpia de Vaporização ( $\Delta H^{vap}$ ) .....	44
2.4.4.8.	Entalpia e Energia de Gibbs de Formação de Gás no Estado Padrão ( $H_f^0$ e $G_f^0$ ) .....	45
<b>3.</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>46</b>
3.1.	Validação de Parâmetros Críticos e Fator Acêntrico.....	47
3.2.	Validação da Capacidade Calorífica do Gás Ideal .....	52
3.3.	Validação da Entalpia de Vaporização .....	52
3.4.	Cálculo do Ponto Crítico da Mistura Reacional .....	53
3.5.	Cálculos de Ponto de Bolha.....	54
3.4.	Cálculos de ponto de Orvalho .....	55
3.5.	Cálculo do Equilíbrio Químico Homogêneo .....	56
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>58</b>
4.1.	Estimação de Propriedades.....	58
4.1.1.	Temperatura Normal de Ebulição.....	60
4.1.2.	Parâmetros Críticos e Fator Acêntrico .....	62
4.1.3.	Volume Crítico .....	66
4.1.4.	Fator Acêntrico .....	68
4.1.5.	Pressão de Saturação .....	71
4.1.6.	Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) e Influência de Parâmetros Críticos e Fator Acêntrico .....	72
4.1.6.1.	ELV de Sistemas Envolvendo Ésteres.....	73
4.1.6.2.	ELV de Sistemas Envolvendo Triglicerídeos.....	87
4.1.6.3.	ELV de Sistemas Contendo Glicerol.....	92
4.1.7.	Capacidade Calorífica de Líquidos .....	99
4.1.8.	Entalpia de Vaporização .....	102

4.1.9. Entalpia de Formação do Gás no Estado Padrão .....	104
4.1.10. Energia de Gibbs de Formação do Gás no Estado Padrão .....	106
4.2. Estimação de Propriedades de Monoglicerídeos e Diglicerídeos.....	107
4.3. Confecção de Curvas do Local Geométrico do Ponto Crítico.....	109
4.4. Validando Dados de Equilíbrio Químico .....	117
4.5. Análise Teórica do Equilíbrio Químico .....	119
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>125</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>129</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS .....	7
FIGURA 2.2 - ETAPAS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS .....	7
FIGURA 2.3 - TRANSIÇÃO DE FASES DA MISTURA 16:1 (ETANOL:ÓLEO DE SOJA) SENDO AQUECIDA DA TEMPERATURA AMBIENTE ATÉ 673,15 K À PRESSÃO DE 100 BAR.....	14
FIGURA 2.4 - DISTRIBUIÇÃO DAS FASES DURANTE A REAÇÃO DE METANÓLISE DA TRIOLEÍNA À 513,15 K E 543,15 K NAS PRESSÕES DE 200 E 280 BAR. C REPRESENTA O CONTEÚDO DA FASE NA MISTURA REACIONAL .....	15
FIGURA 2.5 - DIAGRAMA DE FASE PARA A MISTURA METANOL + TRIOLEÍNA COM RAZÃO MOLAR ÁLCOOL: TRIGLICERÍDEOS DE 46:1 .....	17
FIGURA 2.6 – EXEMPLO DE TRIGLICERÍDEO MISTO ANALISADO PELO MÉTODO DE ZONG.	43
FIGURA 3.1 - FLUXOGRAMA DO ALGORITMO IMPLEMENTADO PARA CÁLCULO DO PONTO DE BOLHA UTILIZANDO A CONFIGURAÇÃO <i>PHI-PHI</i> . ....	55
FIGURA 3.2 - FLUXOGRAMA DO ALGORITMO IMPLEMENTADO PARA CÁLCULO DO PONTO DE ORVALHO UTILIZANDO A CONFIGURAÇÃO <i>PHI-PHI</i> . ....	56
FIGURA 3.3 - FLUXOGRAMA INDICATIVO DO ALGORITMO IMPLEMENTADO PARA CÁLCULO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO HOMOGÊNEO .....	57
FIGURA 4.1– VISÃO GERAL DOS AJUSTES OBTIDOS PARA AS TEMPERATURAS NORMAIS DE EBULIÇÃO .....	61
FIGURA 4.3 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES ESTIMADOS POR MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO E AJUSTADOS NA EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON .....	64
FIGURA 4.2 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES ESTIMADOS POR MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO E AJUSTADOS PELA EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON (EXCETO GLICEROL) .....	64
FIGURA 4.4 – COMPARAÇÃO ENTRE VALORES AJUSTADOS E ESTIMADOS DE VOLUME CRÍTICO POR MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS .....	68
FIGURA 4.5 – AJUSTE QUALITATIVO DOS FATORES ACÊNTRICOS ESTIMADOS EM RELAÇÃO AOS FATORES ACÊNTRICOS AJUSTADOS .....	69

FIGURA 4.6 – RESULTADOS OBTIDOS PARA O ELV CO <sub>2</sub> (1)-MO(2) À 313 K UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON PARA DIVERSAS COMBINAÇÕES DE $T_c$ E $P_c$ E $\omega$ ESTIMADO PELA REGRA DE PITZER E KESLER-LEE.....	77
FIGURA 4.7 - RESULTADOS OBTIDOS PARA O ELV METANOL(1)-MO(2) À 313 K UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON PARA DIVERSAS COMBINAÇÕES DE $T_c$ E $P_c$ E $\omega$ ESTIMADO PELA REGRA DE PITZER E KESLER-LEE.....	80
FIGURA 4.8 – RESULTADOS OBTIDOS PARA O ELV METANOL(1)-MO(2) À 523 E 543 K UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON E CPA-PR PARA A COMBINAÇÃO DE $T_c$ ESTIMADO PELO MJR E $P_c$ ESTIMADO DO MMG E $\omega$ ESTIMADO PELA REGRA DE PITZER PARA REPRESENTAÇÃO DO MO.....	83
FIGURA 4.9 – RESULTADOS OBTIDOS PARA O ELV ETANOL(1)-ETIL LAURATO(2) À 493 E 523 K UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON E CPA-PR PARA A COMBINAÇÃO DE $T_c$ ESTIMADO PELO MJR E $P_c$ ESTIMADO DO MMG E $\omega$ ESTIMADO PELA REGRA DE PITZER PARA REPRESENTAÇÃO DO ÉSTER .....	87
FIGURA 4.10 – RESULTADOS OBTIDOS PARA O ELV CO <sub>2</sub> (1)-TO(2) À 315 K UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON PARA DIVERSAS COMBINAÇÕES DE $T_c$ E $P_c$ E $\omega$ UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PR.....	88
FIGURA 4.11 – RESULTADOS OBTIDOS PARA O ELV CO <sub>2</sub> (1)-TO(2) À 325,9 K UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON PARA DIVERSAS COMBINAÇÕES DE $T_c$ E $P_c$ E $\omega$ UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PR.....	89
FIGURA 4.12 – RESULTADOS OBTIDOS PARA O ELV METANOL(1)-TRIOLEÍNA(2) À 473 E 503 K UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON E CPA-PR PARA A COMBINAÇÃO DE $T_c$ ESTIMADO PELO MCG E $P_c$ ESTIMADO DO MMG E $\omega$ ESTIMADO PELA REGRA DE KESLER-LEE PARA REPRESENTAÇÃO DO TRIGLICERÍDEO.....	91
FIGURA 4.13 – RESULTADOS OBTIDOS PARA O ELV METANOL(1)-GLICEROL(2) À 493 E 543 K UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON E CPA-PR PARA A COMBINAÇÃO DE $T_c$ ESTIMADO PELO MJR E $P_c$ ESTIMADO DO MMG E $\omega$ ESTIMADO PELA REGRA DE KESLER-LEE PARA REPRESENTAÇÃO DO GLICEROL .....	97
FIGURA 4.14 – RESULTADOS OBTIDOS PARA O ELV ETANOL(1)-GLICEROL(2) À 493 E 523 K UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON E CPA-PR PARA A COMBINAÇÃO DE $T_c$ ESTIMADO PELO MJR E $P_c$ ESTIMADO DO MMG E $\omega$ ESTIMADO PELA REGRA DE KESLER-LEE PARA REPRESENTAÇÃO DO GLICEROL .....	97
FIGURA 4.15 – CORRELAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE CAPACIDADE CALORÍFICA DE TRIPALMITINA E TRISTEARINA LÍQUIDAS UTILIZANDO OS MODELOS DE JOBACK-REID E RIHANI-DORAISWAMY MODIFICADOS PELO MODELO DE BONDI E MÉTODO DE ZONG .....	101

FIGURA 4.16 – CORRELAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE CAPACIDADE CALORÍFICA DE METIL PALMITATO E METIL ESTEARATO LÍQUIDOS UTILIZANDO OS MODELOS DE JOBACK-REID E RIHANI-DORAISWAMY MODIFICADOS PELO MODELO DE BONDI...	101
FIGURA 4.17 – AVALIAÇÃO QUALITATIVA DOS VALORES DE ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO EXPERIMENTAIS E ESTIMADOS PELOS MÉTODOS DE ESTIMAÇÃO DE CONSTANTINOU-GANI, REIDEL, CHEN, VETERE COM EQUAÇÃO DE WATSON .....	103
FIGURA 4.18 – AVALIAÇÃO QUALITATIVA DOS VALORES DE ENTALPIA DE FORMAÇÃO EXPERIMENTAIS E ESTIMADOS PELOS MÉTODOS DE ESTIMAÇÃO DE JOBACK-REID, CONSTANTINOU-GANI E MARRERO-GANI .....	106
FIGURA 4.19 – CURVA BINODAL PARA AS MISTURAS ENTRE ALCOÓIS:TRIOLEÍNA PARA RAZÃO MOLAR DE 42:1 .....	110
FIGURA 4.20– CURVA DO LOCAL GEOMÉTRICO DO PONTO CRÍTICO PARA A MISTURA METANOL-TRIOLEÍNA .....	112
FIGURA 4.21 – CURVA DO LOCAL GEOMÉTRICO DO PONTO CRÍTICO PARA A MISTURA ETANOL-TRIOLEÍNA .....	113
FIGURA 4.22 – LUGAR GEOMÉTRICO DOS PONTOS CRÍTICOS DA MISTURA 1-PROPANOL-TRIOLEÍNA .....	114

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1- COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE DIVERSAS FONTES UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	5
TABELA 2.2 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS, MATÉRIAS-PRIMAS, REATORES E RENDIMENTOS PARA TRANSESTERIFICAÇÃO COM METANOL SUPERCRÍTICO .....	9
TABELA 2.3 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS, MATÉRIAS-PRIMAS, REATORES E RENDIMENTOS PARA TRANSESTERIFICAÇÃO COM ETANOL SUPERCRÍTICO .....	10
TABELA 2.4 - COORDENADAS DO PONTO CRÍTICO PARA DIVERSAS MISTURAS ENTRE TRIOLEÍNA E ALCOÓIS CALCULADAS POR STEPANOV <i>ET AL.</i> (2011).....	16
TABELA 2.5 – RELAÇÃO ENTRE TEMPERATURA, PRESSÃO, CONSTANTE DE EQUILÍBRIO ( $K_{EQ}$ ) E CONVERSÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS CALCULADOS POR GLISIC E ORLOVIC (2012) PARA RAZÃO MOLAR METANOL:ÓLEO VEGETAL DE 42:1 .....	19
TABELA 2.6 – PROPRIEDADES E REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA MÉTODOS DE ESTIMAÇÃO AVALIADOS NESTE TRABALHO .....	37
TABELA 3.1 - DADOS EXPERIMENTAIS DE PRESSÃO DE SATURAÇÃO ( $P^{VP}$ ) E DENSIDADE ( $\rho^{LQ}$ ) UTILIZADOS PARA REGRESSÃO DE $T_c$ , $P_c$ E $\omega$ JUNTO À EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON .....	49
TABELA 3.2 – TEMPERATURA, INTERVALO DE PRESSÃO, NÚMERO DE PONTO ( $Np$ ) E MISTURAS BINÁRIAS AVALIADAS EM ELV COM VÁRIAS COMBINAÇÃO DE PARÂMETROS $T_c$ , $P_c$ E $\omega$ .....	50
TABELA 3.3 - TEMPERATURA, INTERVALO DE PRESSÃO, NÚMERO DE PONTO ( $Np$ ) E MISTURAS BINÁRIAS AVALIADAS EM ELV COM A COMBINAÇÃO SELECIONADA DE PARÂMETROS $T_c$ , $P_c$ E $\omega$ .....	51
TABELA 3.4 – TABELA ESTEQUIOMÉTRICA PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS SIMPLES .....	56
TABELA 4.1- SUBSTÂNCIAS ESTUDADAS E SUAS RESPECTIVAS LEGENDAS, FÓRMULA QUÍMICA, MASSAS MOLAR ( $M_w$ ) E ESTRUTURA QUÍMICA.....	58
TABELA 4.2 - TEMPERATURAS NORMAIS DE EBULIÇÃO ( $T_b$ ) CALCULADAS PELOS MÉTODOS DE JOBACK-REID (MJR), CONSTANTINOU-GANI (MCG), MARRERO-PARDILLO (MMP) E MARRERO-GANI (MMG). .....	60

TABELA 4.3 – TEMPERATURAS NORMAIS DE EBULIÇÃO EXPERIMENTAIS OBTIDAS NA LITERATURA E DESVIO OBTIDO PELOS MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS AVALIADOS.....	61
TABELA 4.4 – VALORES DE TEMPERATURA CRÍTICA CALCULADOS POR DIFERENTES MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS.....	62
TABELA 4.5 – VALORES DE PRESSÃO CRÍTICA CALCULADOS POR DIFERENTES MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS.....	63
TABELA 4.6 – VALORES DE $T_c$ , $P_c$ E $\omega$ REGREDIDOS PARA TRIGLICERÍDEOS, ÉSTERES E GLICEROL A PARTIR DE DADOS DE PRESSÃO DE SATURAÇÃO ( $P^{vp}$ ) E DENSIDADE DE LÍQUIDOS ( $\rho^{lq}$ ).....	63
TABELA 4.7 – DESVIOS OBTIDOS PARA $T_c$ E $P_c$ ESTIMADOS EM RELAÇÃO AOS VALORES REGREDIDOS PARA A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON.....	65
TABELA 4.8 – MÉDIA DO DESVIO MÉDIO RELATIVO (MDMR) EM $T_c$ E $P_c$ ESTIMADOS POR MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS EM RELAÇÃO AOS VALORES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON PARA AS TRIGLICERÍDEOS, ÉSTERES E GLICEROL.....	66
TABELA 4.9 – VOLUMES CRÍTICO PREDITOS PARA TRIGLICERÍDEOS, ÉSTERES E GLICEROL UTILIZANDO OS MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS DE AMBROSE (MA), JOBACK-REID (MJR), CONSTANTINOU-GANI (MCG) E MARRERO-GANI (MMG) ..	66
TABELA 4.10 – DESVIOS MÉDIOS RELATIVOS OBTIDOS EM RELAÇÃO AOS VOLUMES CRÍTICOS ESTIMADOS PELOS MÉTODOS DE AMBROSE (MA), JOBACK-REID (MJR), CONSTANTINOU-GANI (MCG) E MARRERO-GANI (MMG) TENDO COMO BASE O VOLUME CRÍTICO AJUSTADO À EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON PARA TRIGLICERÍDEOS, ÉSTERES E GLICEROL.....	67
TABELA 4.11 – VALORES DE FATOR ACÊNTRICO ESTIMADOS PARA TRIGLICERÍDEOS, ÉSTERES E GLICEROL UTILIZANDO A REGRA DE PITZER (PR), REGRA DE KESLER-LEE (RKL), REGRA DE AMBROSE-WALTON (RAW) E REGRA DE HAN-PENG (RHP).....	68
TABELA 4.12 – DESVIOS MÉDIOS RELATIVOS OBTIDOS EM RELAÇÃO AOS FATORES ACÊNTRICO ESTIMADOS PELAS REGRAS TENDO COMO BASE O FATOR ACÊNTRICO AJUSTADO À EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON PARA TRIGLICERÍDEOS, ÉSTERES E GLICEROL.....	69
TABELA 4.13 – VALIDAÇÃO DOS MELHORES PARÂMETROS $T_c$ , $P_c$ E $\omega$ ESTIMADOS CALCULANDO DENSIDADE DE LÍQUIDOS E PRESSÃO DE SATURAÇÃO .....	70

TABELA 4.14 – COMBINAÇÕES DE $T_c$ E $P_c$ E FATOR ACÊNTRICO CALCULADOS PELAS REGRAS DE PITZER (RP) E KESLER-LEE (RKL) PRA TRIOLEÍNA, METIL OLEATO E GLICEROL.....	73
TABELA 4.15 – RESULTADOS OBTIDOS NOS CÁLCULOS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR $\text{CO}_2(1)$ -MO(2) UTILIZANDO DIFERENTES COMBINAÇÕES DE $T_c$ E $P_c$ COM $\omega$ ESTIMADO PELA REGRA DE PITZER COM EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON.....	74
TABELA 4.16 – RESULTADOS OBTIDOS NOS CÁLCULOS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR $\text{CO}_2(1)$ -MO(2) UTILIZANDO DIFERENTES COMBINAÇÕES DE $T_c$ E $P_c$ COM $\omega$ ESTIMADO PELA REGRA DE KESLER-LEE COM EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON.....	75
TABELA 4.17 – RESULTADOS OBTIDOS NOS CÁLCULOS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR $\text{CO}_2(1)$ -MO(2) UTILIZANDO $T_c$ E $P_c$ ESTIMADOS PELO MÉTODO DE MARRERO-GANI, $\omega$ ESTIMADO PELA REGRA DE HAN-PENG COM EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON.....	76
TABELA 4.18 – VALORES DE $K_H$ PARA $T_c$ E $P_c$ CALCULADAS PELO MMG E $\omega$ DA RHP PARA O SISTEMA $\text{CO}_2(1)$ -MO(2) NA TEMPERATURA DE 313,15 K .....	78
TABELA 4.19– RESULTADOS OBTIDOS NOS CÁLCULOS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR METANOL(1)-MO(2) UTILIZANDO DIFERENTES COMBINAÇÕES DE $T_c$ E $P_c$ COM $\omega$ ESTIMADO PELA REGRA DE PITZER COM EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON.....	79
TABELA 4.20 – RESULTADOS OBTIDOS NOS CÁLCULOS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR METANOL(1)-MO(2) UTILIZANDO DIFERENTES COMBINAÇÕES DE $T_c$ E $P_c$ COM $\omega$ ESTIMADO PELA REGRA DE KESLER-LEE COM EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON.....	79
TABELA 4.21 – RESULTADOS OBTIDOS NOS CÁLCULOS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR METANOL(1)-MO(2) UTILIZANDO $T_c$ E $P_c$ ESTIMADOS PELO MÉTODO DE MARRERO-GANI, $\omega$ ESTIMADO PELA REGRA DE HAN-PENG COM EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON .....	80
TABELA 4.22 – VALORES DE $K_H$ PARA $T_c$ E $P_c$ CALCULADAS PELO MMG E $\omega$ DA RHP PARA O SISTEMA METANOL(1)-MO(2) NA TEMPERATURA DE 523 K.....	81
TABELA 4.23 – PARÂMETROS PARA O METANOL NA EQUAÇÃO CPA-PR E PR E AJUSTE AOS DADOS EXPERIMENTAIS .....	82
TABELA 4.24 – RESULTADOS OBTIDOS PARA A CORRELAÇÃO DO ELV METANOL(1)-MO UTILIZANDO PARA O ÉSTER $T_c$ ESTIMADA PELO MJR, $P_c$ ESTIMADA PELO MMG E $\omega$ ESTIMADO PELA RP NAS EQUAÇÕES DE PENG-ROBINSON E CPA-PR .....	82
TABELA 4.25 – RESULTADOS PARA ELV’S BINÁRIOS $\text{CO}_2(1)$ -MP(2), $\text{CO}_2(1)$ -ME(2), $\text{CO}_2(1)$ -EO(2), $\text{CO}_2(1)$ -EE(2) E $\text{CO}_2(1)$ -EL(2) UTILIZANDO PARA O ÉSTER $T_c$ ESTIMADA PELO MJR, $P_c$ ESTIMADA PELO MMG E $\omega$ ESTIMADO PELA RP. ....	84



TABELA 4.26 – PARÂMETROS PARA O ETANOL NA EQUAÇÃO CPA-PR E PR E AJUSTE AOS DADOS EXPERIMENTAIS .....	85
TABELA 4.27 – $T_c$ ESTIMADA PELO MÉTODO DE JOBACK-REID, $P_c$ ESTIMADA PELO MÉTODO DE MARRERO-GANI E $\omega$ ESTIMADO PELA REGRA DE PITZER PARA ÉSTERES ETÍLICOS LAURATO E MIRISTATO .....	85
TABELA 4.28 – RESULTADOS PARA OS ELV’S BINÁRIOS ETANOL(1)-ETIL LAURATO(2) E ETANOL(1)-ETIL MIRISTATO(2) UTILIZANDO PARA O ÉSTER $T_c$ ESTIMADA PELO MJR, $P_c$ ESTIMADA PELO MMG E $\omega$ ESTIMADO PELA RP NAS EQUAÇÕES DE PENG-ROBINSON E CPA-PR.....	86
TABELA 4.29 – RESULTADOS PARA CORRELAÇÃO DO ELV CO <sub>2</sub> (1)-TO(2) UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON COM COMBINAÇÃO DE $T_c$ DO MJR E $P_c$ DO MMG E FATOR ACÊNTRICO CALCULADO PELA RP REPRESENTANDO TRIGLICERÍDEOS .....	88
TABELA 4.30 – RESULTADOS PARA CORRELAÇÃO DO ELV CO <sub>2</sub> (1)-TO(2) UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON COM COMBINAÇÃO DE $T_c$ DO MCG E $P_c$ DO MMG E FATOR ACÊNTRICO CALCULADO PELA RKL REPRESENTANDO TRIGLICERÍDEOS.....	88
TABELA 4.31 - RESULTADOS PARA CORRELAÇÃO DO ELV CO <sub>2</sub> (1)-TO(2) UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON COM COMBINAÇÃO DE $T_c$ E $P_c$ DO MMG E FATOR ACÊNTRICO CALCULADO PELA RHP REPRESENTANDO TRIGLICERÍDEOS .....	88
TABELA 4.32 - RESULTADOS OBTIDOS NOS CÁLCULOS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR METANOL(1)-TRIOLEÍNA(2) UTILIZANDO DIFERENTES COMBINAÇÕES DE $T_c$ E $P_c$ COM $\omega$ ESTIMADO PELA REGRA DE PITZER COM EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON .....	90
TABELA 4.33 - RESULTADOS OBTIDOS NOS CÁLCULOS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR METANOL(1)-TRIOLEÍNA(2) UTILIZANDO DIFERENTES COMBINAÇÕES DE $T_c$ E $P_c$ COM $\omega$ ESTIMADO PELA REGRA DE KESLER-LEE COM EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON .....	90
TABELA 4.34 – RESULTADOS OBTIDOS PARA O ELV METANOL(1)-TRIOLEÍNA(2) UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON E CPA-PR PARA A COMBINAÇÃO DE $T_c$ ESTIMADO PELO MCG E $P_c$ ESTIMADO PELO MMG E $\omega$ ESTIMADO PELA RKL PARA REPRESENTAÇÃO DO TRIGLICERÍDEO .....	91
TABELA 4.35 – AJUSTES AO ELV BINÁRIO CO <sub>2</sub> (1)-TP(2) UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON .....	92
TABELA 4.36 – RESULTADOS OBTIDOS NOS CÁLCULOS DO ELV CO <sub>2</sub> (1)-GLICEROL(2) UTILIZANDO DIFERENTES COMBINAÇÕES DE $T_c$ E $P_c$ COM $\omega$ ESTIMADO PELA RP COM EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON .....	93

TABELA 4.37 – RESULTADOS OBTIDOS NOS CÁLCULOS DO ELV CO <sub>2</sub> (1)-GLICEROL(2) UTILIZANDO DIFERENTES COMBINAÇÕES DE $T_c$ E $P_c$ COM $\omega$ ESTIMADO PELA RKL COM EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON .....	93
TABELA 4.38 - RESULTADOS OBTIDOS NOS CÁLCULOS DO ELV CO <sub>2</sub> (1)-GLICEROL(2) UTILIZANDO A COMBINAÇÃO DE $T_c$ E $P_c$ ESTIMADOS PELO MMG E $\omega$ ESTIMADO PELA RHP COM EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON .....	94
TABELA 4.39– RESULTADOS OBTIDOS NOS CÁLCULOS DO ELV METANOL(1)-GLICEROL(2) UTILIZANDO DIFERENTES COMBINAÇÕES DE $T_c$ E $P_c$ COM $\omega$ ESTIMADO PELA RP COM EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON .....	94
TABELA 4.40 – RESULTADOS PARA A CORRELAÇÃO DO ELV ENTRE METANOL(1)-GLICEROL(2) UTILIZANDO DIFERENTES COMBINAÇÕES DE $T_c$ E $P_c$ COM FATOR ACÊNTRICO ESTIMADO PELA RKL. ....	95
TABELA 4.41 – PARÂMETROS DA EQUAÇÃO CPA-PR E DESVIO MÉDIO RELATIVO NA PRESSÃO DE SATURAÇÃO E DENSIDADES DE LÍQUIDOS PARA O GLICEROL .....	96
TABELA 4.42 – RESULTADOS OBTIDOS PARA O ELV METANOL(1)-GLICEROL(2) UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON E CPA-PR PARA A COMBINAÇÃO DE $T_c$ ESTIMADO PELO MJR E $P_c$ ESTIMADO PELO MMG E $\omega$ ESTIMADO PELA RKL PARA REPRESENTAÇÃO DO GLICEROL.....	96
TABELA 4.43 – RESULTADOS OBTIDOS PARA O ELV ETANOL(1)-GLICEROL(2) UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON E CPA-PR PARA A COMBINAÇÃO DE $T_c$ ESTIMADO PELO MJR E $P_c$ ESTIMADO PELO MMG E $\omega$ ESTIMADO PELA RKL PARA REPRESENTAÇÃO DO GLICEROL.....	96
TABELA 4.44 – COROLÁRIO DE $T_c$ , $P_c$ E $\omega$ SELECIONADOS PARA CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO QUÍMICOS PARA TRIGLICERÍDEOS, ÉSTERES E GLICEROL .....	99
TABELA 4.45 – PARÂMETROS DO POLINÔMIO DE $C_{pG}$ DE GASES IDEAIS PARA TRIGLICERÍDEOS, ÉSTERES E GLICEROL EM J.MOL <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> PARA O MJR E CAL.MOL <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> PARA O MRD.....	100
TABELA 4.46 – NÚMERO DE PONTOS EXPERIMENTAIS ( $N_p$ ), DESVIOS MÉDIOS RELATIVOS OBTIDOS, DESVIOS MÍNIMOS ( $MIN$ ) E MÁXIMOS ( $MÁX$ ) PARA OS MÉTODOS DE ESTIMAÇÃO DE CAPACIDADE CALORÍFICA DE GASES PARA TRIGLICERÍDEOS, ÉSTERES E GLICEROL.....	100
TABELA 4.47 – DADOS EXPERIMENTAIS DE ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO E DESVIOS QUANTO OS MÉTODOS DE CONSTANTINO GANI E DE REIDEL, CHEN, VETERE MODIFICADOS PELA EQUAÇÃO DE WATSON .....	102

TABELA 4.48 – ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE GÁS NO ESTADO PADRÃO ESTIMADAS PELOS MÉTODOS DE JOBACK-REID, CONSTANTINOU-GANI E MARRERO-GANI PARA TRIGLICERÍDEOS, ÉSTERES E GLICEROL .....	104
TABELA 4.49 – DADOS EXPERIMENTAIS CONSULTADOS DE ENTALPIA DE COMBUSTÃO E FUSÃO E DESVIOS MÉDIOS RELATIVOS QUANTO À ENTALPIA DE FORMAÇÃO DO GÁS NO ESTADO PADRÃO ESTIMADOS POR DIFERENTES MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS PARA TRIGLICERÍDEOS, ÉSTERES E GLICEROL .....	105
TABELA 4.50 - ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE GÁS NO ESTADO PADRÃO ESTIMADAS PELOS MÉTODOS DE JOBACK-REID, CONSTANTINOU-GANI E MARRERO-GANI PARA TRIGLICERÍDEOS, ÉSTERES E GLICEROL .....	106
TABELA 4.51 – VALORES EXPERIMENTAIS DE ENERGIA DE GIBBS DE FORMAÇÃO DO GÁS IDEAL NO ESTADO PADRÃO, REFERÊNCIA E DESVIOS OBTIDOS EM RELAÇÃO AOS VALORES ESTIMADOS PELOS MÉTODOS DE JOBACK-REID, CONSTANTINOU-GANI E MARRERO-GANI.....	107
TABELA 4.52– PROPRIEDADES ESTIMADAS PARA DIGLICERÍDEO E MONOGLICERÍDEO DE OLEATO .....	108
TABELA 4.53 – CORRELAÇÃO DA DENSIDADE PARA DIOLEÍNA E MONOLEÍNA EM DIFERENTES TEMPERATURAS .....	108
TABELA 4.54 – PONTO CRÍTICO, FATOR ACÊNTRICO, ENTALPIA DE FORMAÇÃO E ENERGIA DE GIBBS PARA OS ALCÓÓIS DE CADEIA CURTA (POLING <i>ET AL.</i> , 2000) .....	109
TABELA 4.55 – MISTURAS REACIONAIS METANOL-TRIOLEÍNA, PONTOS CRÍTICOS CALCULADOS NESTE TRABALHO E OBTIDOS POR STEPANOV <i>ET AL.</i> (2011).....	111
TABELA 4.56– MISTURAS REACIONAIS ETANOL-TRIOLEÍNA, PONTOS CRÍTICOS CALCULADOS NESTE TRABALHO E OBTIDOS POR STEPANOV <i>ET AL.</i> (2011).....	113
TABELA 4.57– MISTURAS REACIONAIS, PONTOS CRÍTICOS TRABALHADOS PARA A MISTURA ÓLEO E 1-PROPANOL .....	114
TABELA 4.58 – PONTO CRÍTICO DA MISTURA REACIONAL FINAL DE TRIOLEÍNA, ALCÓÓIS, ÉSTERES E GLICEROL PARA DIVERSAS RAZÕES MOLARES INICIAIS DE ÁLCOOL:TRIOLEÍNA CONSIDERANDO CONVERSÃO DE 70% DO TRIGLICERÍDEO .....	115
TABELA 4.59 - PONTO CRÍTICO DA MISTURA REACIONAL FINAL DE ALCÓÓIS, ÉSTERES E GLICEROL PARA DIVERSAS RAZÕES MOLARES INICIAIS DE ÁLCOOL:TRIOLEÍNA CONSIDERANDO CONVERSÃO DE 100% DO TRIGLICERÍDEO.....	116
TABELA 4.60 – COMPOSIÇÃO DO EQUILÍBRIO OBTIDOS NA LITERATURA E COMPOSIÇÃO SIMULADA .....	118

TABELA 4.61 – DADOS DE EQUILÍBRIO OBTIDOS DA LITERATURA E RENDIMENTO CALCULADO.....	118
TABELA 4.62– CONSTANTE DE EQUILÍBRIO ( $K_{EQ}$ ) CALCULADA A PARTIR DE DADOS CINÉTICOS E CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS DE TL .....	119
TABELA 4.63 – VARIAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS E ENTALPIA NO ESTADO PADRÃO PARA AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ENVOLVENDO TRIGLICERÍDEOS SIMPLES E ALCOÓIS DE CADEIA CURTA. ....	121
TABELA 4.64 - RENDIMENTO EM ÉSTERES NO EQUILÍBRIO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA DIFERENTES TEMPERATURAS E RAZÕES MOLARES METANOL:TRIOLEÍNA À PRESSÃO DE 131 BAR.....	122
TABELA 4.65 – RELAÇÃO ENTRE TEMPERATURA, PRESSÃO, EXCESSO DE ÁLCOOL E COEFICIENTES DE FUGACIDADE DOS COMPONENTES DA REAÇÃO .....	124

## LISTA DE ABREVIATURAS

CM	Composição em massa
Conv	Conversão dos triglicerídeos
CPA	Cubic-Plus-Association
DG	Diglicerídeos
DMR	Desvio médio relativo
DO	Dioleína
EDEC	Equação de estado cúbica
EE	Etil estearato
EL	Etil linoleato
ELL	Etil linolenato
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
EO	Etil oleato
EOS	Equação de Estado
EP	Etil palmitato
F <sub>obj</sub>	Função objetivo
GLI	Glicerol
MA	Método de Ambrose
MCG	Método de Constantinou e Gani
MDMR	Média dos desvios médios relativos
MG	Monoglicerídeo
MJR	Método de Joback e Reid
MMG	Método de Marrero e Gani
MMP	Método de Marrero e Pardillo
ME	Metil estearato
ML	Metil linoleato
MLL	Metil linolenato
MO	Metil oleato
MOO	Monooleína
MP	Metil palmitato
MRD	Método de Rihani e Doraiswamy

$N_p$	Número de pontos
NRTL	Non-random-two-liquid
PC-SAFT	Modelo SAFT de cadeia perturbada
PR	Equação de estado de Peng-Robinson
PR-CPA	Peng-Robinson plus association
PVT	Pressão, volume e temperatura
RAW	Regra de Ambrose e Walton
RE	Regra de Edmister
RHP	Regra de Han e Peng
RKL	Regra de Kesler e Lee
RM	Razão molar álcool:óleo
RP	Regra de Pitzer
SAFT	Statistical associating fluid theory
SCM	Methanol supercrítico
SG	Densidade relativa ( <i>specific gravity</i> )
SRK	Equação de estado de Soave-Redlich-Kwong
subst	Substância
TE	Tristearina
TG	Triglicerídeo
TO	Trioleína
TL	Trilinoleína
TLL	Trilinolenina
TP	Tripalmitina
UNIFAC	Universal functional activity coefficient model

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	Energia de Helmholtz
$A_0$ e $A_1$	Contribuição dos grupos do modelo de Zong
$a$	Parâmetro da equação de Peng-Robinson relacionado com as forças atrativas
$\hat{a}_i$	Atividade da espécie $i$ em mistura
$b$	Parâmetro da equação de Peng-Robinson relacionado com as forças repulsivas
$C_{p_G}$	Capacidade calorífica de gás ideal
$C_{p_L}$	Capacidade calorífica de líquido
$D_i, D_{ij}$	Diâmetro da esfera
$f$	Fugacidade
$f^{(0)}, f^{(1)}, f^{(3)}$	Funções auxiliares da Correlação de Ambrose-Walton para cálculo de pressão de saturação
$G$	Energia de Gibbs molar
$\bar{G}$	Energia de Gibbs parcial molar
$G_i^0$	Energia de Gibbs de formação da espécie $i$ no estado padrão
$g$	Função de distribuição radial
$H$	Entalpia molar
$H_c$	Entalpia de combustão
$H_{reagentes}$	Entalpia de formação dos reagentes de uma reação
$H_{produtos}$	Entalpia de formação dos produtos de uma reação
$\Delta H^{fus}$	Entalpia de fusão
$\Delta H^{vap}$	Entalpia de vaporização
$K_w$	Fator de caracterização de Watson
$K_{eq}$	Constante de equilíbrio
$k$	Constante de Boltzman
$k_{ij}$	Parâmetro de interação binária
$M_w$	Massa molar
$n$	Número total de mols
$N$	Número de mols de cada componente numa reação balanceada

$N_{AV}$	Número de Avogadro
$N_k$	Número de grupos ou subgrupos de um método de contribuições
$P$	Pressão
$Q$	Função auxiliar da Correlação de Reidel para cálculo de pressão de saturação
$R$	Constante Universal dos Gases
$S$	Entropia molar
$T$	Temperatura
$t$	Tempo de residência
$V$	Volume molar
$X_{A_i}$	Fração de moléculas $i$ não ligadas ao sítio $A$
$x$	Fração molar da fase líquida
$y$	Fração molar da fase vapor
$Z$	Fator de compressibilidade

### Letras gregas

$\alpha$	Função da equação de Peng-Robinson
$\beta$	Parâmetro da equação CPA-PR relacionado com o volume de associação
$\gamma$	Funções auxiliares da Correlação de Reidel para cálculo de pressão de saturação
$\Delta$	Comprimento de associação
$\delta_1$ e $\delta_2$	Constantes de equação de equações de estado cúbicas
$\varepsilon$	Parâmetro da equação CPA-PR relacionado com a energia de associação
$\kappa$	Constante da taxa da reação
$\mu$	Potencial químico
$\nu$	Coefficiente estequiométrico
$\xi$	Grau de avanço da reação
$\rho$	Densidade
$\sigma$	Funções auxiliares da Correlação de Reidel para cálculo de pressão de saturação
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidade do componente $i$ em mistura
$\chi$	Contador da iteração dos algoritmos de cálculo de equilíbrio de fases e químico



$\omega$  Fator acêntrico

### Subscrito

$atm$  Atmosférica  
 $b$  (À temperatura) normal de ebulição  
 $c$  Crítico  
 $calc$  Calculado  
 $exp$  Experimental  
 $f$  De formação  
 $i, j$  Índices dos componentes  
 $ig$  Gás ideal  
 $k$  Índice do grupo/subgrupo funcional  
 $l, liq$  Líquido  
 $r$  Reduzido  
 $V$  Fase vapor  
 $0$  Na condição de referência

### Sobrescritos

$A_i$  Sítio  $A$  na molécula  $i$   
 $assoc$  Associação  
 $B_i$  Sítio  $B$  na molécula  $i$   
 $E$  Propriedade de excesso  
 $fus$  Fusão  
 $id$  Propriedade de uma solução ideal  
 $l$  Líquido  
 $phys$  Físico  
 $R$  Residual  
 $V$  Vapor  
 $vp$  Saturação  
 $0$  Estado padrão

## RESUMO

O biodiesel substitui total ou parcialmente o diesel de petróleo e é um produto renovável. As reações de transesterificação vêm sendo utilizadas para a produção de biodiesel a partir dos triglicerídeos presentes em óleos vegetais. Esta reação consiste de forma global na reação de uma molécula de triglicerídeo com três moléculas de álcool tendo como produtos três moléculas de ésteres (biodiesel) e uma molécula de glicerol. Uma forma de se produzir biodiesel sem uso de catalisadores é pela reação de transesterificação em condições de temperatura e pressão superiores às do ponto crítico do álcool puro: é a chamada rota supercrítica. Esta rota provê grandes rendimentos, contudo os experimentos realizados na literatura indicam que são necessárias condições de temperatura e pressão elevadas e grande excesso de álcool para que estes altos rendimentos sejam alcançados, o que inviabiliza economicamente o uso industrial desta rota. O presente trabalho tem por objetivo definir o melhor conjunto de métodos para a estimação das propriedades necessárias para cálculos do equilíbrio químico da reação de transesterificação tendo em vista que estas propriedades carecem de estudo. Além disso, visa realizar a análise das composições no equilíbrio químico da reação de transesterificação avaliando de forma teórica condições de ótimo. Também almeja-se avaliar o equilíbrio de fases da mistura reacional de transesterificação. Do conjunto de métodos de estimação avaliados, os principais métodos para estimação de propriedades foram: método de Constantinou-Gani para estimação da temperatura normal de ebulição e entalpia de vaporização; método de Marrero-Gani para o volume crítico e entalpia de formação no estado padrão; método de Reidel para pressão de saturação quando a temperatura normal de ebulição está definida; método de Joback-Reid para a capacidade calorífica de gases e energia de Gibbs de formação no estado padrão. Quanto à predição de propriedades críticas, foi notado que o melhor conjunto de dados de temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico que representam as moléculas de interesse quando puras utilizando a equação de estado de Peng-Robinson (temperatura e pressão críticas estimadas pelo método de Marrero-Gani e fator acêntrico pelo método de Han-Peng) não é necessariamente o melhor conjunto para predizer o comportamento destas moléculas quando em misturas binárias em equilíbrios de fase do tipo líquido-vapor binários a altas pressões. Comparando a equação de estado de Peng-Robinson e a equação de estado de Peng-Robinson com termo de associação SAFT (CPA-PR) notou-se que a equação de estado CPA-PR aprimora o grau de predição do comportamento das misturas em condições de temperatura próximas à crítica do álcool. Quanto à construção dos diagramas de fase da mistura reacional de transesterificação, notou-se, pela modelagem, que é possível obter um mistura homogênea (supercrítica) reacional do início ao fim da reação para razões molares de triglicerídeos:álcool de 30:1, com temperaturas em torno de 660 K e pressão de 131 bar. Quando à análise do equilíbrio químico da reação, utilizando-se metanol ou etanol, altos rendimentos em ésteres são possíveis para qualquer condição de temperatura acima de 650 K e razões molares álcool:óleo a partir de 20:1

Palavras-chave: biodiesel, métodos de contribuição de grupos, *cubic-plus-association*, análise termodinâmica

## ABSTRACT

Biodiesel replaces fully or partly common diesel and it is a renewable product. The transesterification reactions have been used to the production of biodiesel through triglycerides present in vegetable oils. Global transesterification reaction consists of reaction of one molecule of triglyceride with three molecules of alcohol having four molecules of products: three of esters (biodiesel) and one of glycerol. One way of producing biodiesel is without use of catalysts. In this route, the conditions of transesterification reaction are above the critical temperature and pressure of pure alcohol: it is the so-called supercritical route. This route provides high yields, but the experiments in the literature indicate that are required high temperature and pressure and large excess of alcohol to these high yields are achieved; these conditions prevent an economic or industrial use of this route. This study aims to determine the best set of methods for the estimation of the properties necessary for calculations of chemical equilibrium of the transesterification reaction taking into consideration that these properties need to be investigated. In addition, the goal of this study is to make the analysis of chemical equilibrium compositions in the transesterification reaction of evaluating theoretically optimal conditions. It also aims to evaluate the phase equilibrium of the transesterification reaction mixture. In set of estimation methods evaluated, the main methods for estimating properties were Constantinou-Gani method for estimating the normal boiling and vaporization enthalpy; Marrero-Gani method for the critical volume and standard state enthalpy of formation, Reidel method for vapor pressure when the normal boiling is defined; Jöback-Reid method for the heat capacity of gas and standard state Gibbs energy of formation. With regard to prediction of critical properties, it was noted that the best set of data of critical temperature, critical pressure and acentric factor that represent the molecules of interest when using the pure state equation Peng-Robinson (critical temperature and pressure estimated by the method of Marrero-Gani and acentric factor by the method of Han-Peng) is not necessarily the best set to predict the behavior of these molecules in binary mixtures in liquid-vapor at high pressures. Comparing the equation of state of Peng-Robinson and equation of state and the Peng-Robinson with term of association SAFT (CPA-PR) it was noticed that the equation of state CPA-PR improves the prediction of the behavior of mixtures under conditions near the critical temperature of the alcohol. With regard to the analysis of the phase equilibrium of the transesterification reaction mixture, it was noted, by modeling, it is possible to get a homogeneous mixture (supercritical) from beginning to end of the reaction to alcohol:triglyceride molar ratios of 30:1 with temperatures around 660 K and a pressure of 131 bar. With regard to the analysis of the chemical equilibrium of the reaction, using methanol or ethanol, high yields esters are possible for any condition above 650 K and molar ratio alcohol:oil at least 20:1.

**Keywords:** biodiesel, group contribution methods, cubic-plus-association thermodynamic analysis

## 1. INTRODUÇÃO

O possível esgotamento das reservas de petróleo, os altos níveis de gás carbônico e outros gases tóxicos emitidos pela queima de combustíveis fósseis e a oscilação dos preços deste tipo de matéria-prima têm contribuído para o agravamento do efeito estufa, poluição ambiental e instabilidade econômica. Sendo assim, diversas pesquisas recentes tiveram por objetivo viabilizar e otimizar a produção de combustíveis alternativos, de fontes renováveis e perenes. Neste contexto, o biodiesel surge como uma alternativa promissora (MENANI, 2005; MIRANDA, 2011).

Segundo Dermibas (2003), o biodiesel é um combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais que são matérias-primas formadas predominantemente por moléculas chamadas triglicerídeos. Um grande número de estudos tem mostrado que este combustível é uma alternativa potencialmente atrativa para utilização em motores a diesel, podendo ser utilizado neste tipo de motor convencional com pouca ou nenhuma alteração no equipamento e ainda promovendo um gasto de combustível similar (BARTHOLOMEU, 1981; TING *et al.*, 2008).

Nos últimos anos, a produção por via não catalítica de óleos vegetais usando um álcool em condições supercríticas tem sido estudada, buscando agregar benefícios à qualidade do combustível e ao meio ambiente. De acordo com a literatura, reações de transesterificação (reação de triglicerídeos com alcoóis) com solventes pressurizados propiciam maior solubilidade entre possíveis fases heterogêneas, diminuindo as limitações de transporte entre as mesmas, propiciando maiores taxas de reação. Há também a eliminação da etapa de pré-tratamento do óleo vegetal, pois não há sensibilidade à água e a outros contaminantes. Além disso, há uma simplificação do processo de purificação e separação dos produtos da reação já que não há presença de catalisadores (KUSDIANA; SAKA 2001; KUSDIANA; SAKA, 2004; ANISTECU *et al.*, 2008).

Para a rota supercrítica é comum a observação de conversões dos triglicerídeos e rendimentos em ésteres próximos dos valores máximos possíveis, reagindo a matéria-prima com um grande excesso de álcool (SAWANGKEAW *et al.*, 2010). Apesar dos altos rendimentos, a utilização desta rota ainda está limitada às condições operacionais extremas, ou seja, altos valores de temperatura, pressão e excesso de reagente.

Uma ferramenta para a avaliação de rendimentos máximos em diferentes condições reacionais é a análise termodinâmica (SMITH *et al.*, 2000). Todavia, o uso das equações de estado mais convencionais está limitado ao conhecimento das coordenadas do ponto crítico (temperatura e pressão) das substâncias puras envolvidas na reação. Para as substâncias de interesse deste trabalho, tal ponto não foi definido experimentalmente tendo em vista que tais substâncias sofrem degradação térmica antes que este ponto seja observado (ANIKEEV *et al.*, 2012). Além disso, para a análise do equilíbrio químico, dados experimentais de capacidade calorífica, entalpia e energia de Gibbs são necessários para a resolução do problema em diferentes temperaturas operacionais e através de uma avaliação da literatura disponível, é possível observar uma escassez destes dados.

Sendo assim, trabalhos que tratam da modelagem de processos envolvendo biodieseis utilizam-se de métodos de predição de propriedades físicas para completar a lacuna de dados experimentais. Nem sempre há uma metodologia sistemática para escolha de métodos de estimação, principalmente no que concerne à temperatura crítica, à pressão crítica e ao fator acêntrico.

Em muitos casos, os autores se apoiam para validação dos métodos de estimação em dados preditos de banco de dados, como por exemplo DIPPR e NIST, ou em conclusões obtidas para substâncias mais simples como as inferências indicadas no livro editado por Poling *et al.* (2001). Dois trabalhos que usam desta estratégia são os de Anand *et al.* (2011) e An *et al.* (2013). Há também a possibilidade de se avaliar os parâmetros de temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico através de dados de pressão de saturação ou outras propriedades dos componentes puros através de equações de estado, como no trabalho de Lopes *et al.* (2007). Nestas referências, nem todas as substâncias de interesse envolvidas na reação de transesterificação são avaliadas, focando o estudo somente em alguns triglicerídeos ou em ésteres metílicos.

A motivação para o uso do estado supercrítico na produção de biodiesel reside no fato de se evitar a miscibilidade parcial da fase líquida dos reagentes (álcool/óleo) e de se obter uma fase homogênea da mistura reacional. Contudo, já foi mostrado por Hegel *et al.* (2007), Anistecu *et al.* (2008), Glisic *et al.* (2010) e por Almagrbi *et al.* (2012) que para temperaturas acima do ponto crítico do álcool puro, a heterogeneidade do meio reacional persiste mesmo acima deste ponto.

Sendo assim, a investigação do equilíbrio líquido-vapor (ELV) dos reagentes e produtos em misturas binárias torna-se importante na medida em que estes cálculos

permitem avaliar parâmetros de interação binária que correlacionam corretamente o comportamento experimental de misturas às equações de estado.

Os dados de equilíbrio de fases disponíveis na literatura já foram avaliados por uma gama de equações, desde as mais simples e tradicionais, como por exemplo, as equações de Peng e Robinson (1976) –PR e Soave (1972) – SRK (TANG *et al.*, 2006; GLISIC *et al.*, 2007), até equações mais recentes com formulação desenvolvida a partir da termodinâmica estatística, por exemplo, as de Chapman *et al.* (1990) - SAFT, Kontogeorgis *et al.* (1996) – CPA-SRK, Gross e Sadowski (2001) – PC-SAFT (FANG *et al.*, 2008; SHIMOYAMA *et al.*, 2009; FERNANDEZ-RONCO *et al.*, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2010). Cada autor avaliou diferentes dados experimentais. Uma equação relativamente nova e ainda não testada para ELV's a altas pressões envolvendo triglicerídeos, ésteres e glicerol é a equação de estado CPA-PR (Peng-Robinson Plus Association) na forma como foi apresentada por Pfohl *et al.* (1999).

Sendo assim, o objetivo geral deste trabalho foi criar uma abordagem sistemática para predição de propriedades físicas de substâncias envolvidas no equilíbrio químico da reação de transesterificação de triglicerídeos simples com álcoois metílico e etílico supercríticos.

Os objetivos específicos são listados a seguir:

- ✓ Definir, dentro de um conjunto de métodos selecionados, o melhor método para estimação de temperatura crítica ( $T_c$ ), pressão crítica ( $P_c$ ), fator acêntrico ( $\omega$ ), capacidade calorífica de gases ideais ( $C_{p_g}$ ), entalpia e energia de Gibbs de formação no estado padrão para gases ideais ( $H_f^0$  e  $G_f^0$ ) e outras variáveis necessárias para os cálculos dessas propriedades que são: temperatura normal de ebulição ( $T_b$ ), volume crítico ( $V_c$ ), pressão de saturação ( $P^{vp}$ ) e entalpia de vaporização na temperatura padrão ( $\Delta H^{vap}$ ).
- ✓ Avaliar o efeito do método de predição de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  sobre a predição de propriedades físicas de substâncias puras e misturas binárias a altas pressões; sendo que a avaliação de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  estimados para as substâncias de interesse em misturas nestas condições ainda não foi realizada na literatura consultada;
- ✓ Avaliar o efeito da inclusão termo de associação à equação de Peng-Robinson (CPA-PR) na predição do equilíbrio líquido-vapor;

- ✓ Calcular a curva do lugar geométrico do ponto crítico para misturas binárias triglicerídeos-álcool e mistura reacional ao final da reação (reagentes não reagidos e produtos);
- ✓ Investigar a existência de pontos de máximo rendimento em ésteres na reação de transesterificação para condições mais amenas de temperatura e pressão que as relatadas na literatura.

Nos capítulos seguintes, será feita uma breve revisão bibliográfica sobre a produção de biodiesel com álcool supercrítico e também a teoria envolvida nos cálculos de equilíbrio de fases e equilíbrio químico. Além disso, será tratada a formulação de métodos de contribuição de grupos para estimação de propriedades das substâncias puras envolvidas nos cálculos efetuados. Os cálculos efetuados serão validados dentro das propriedades disponíveis na literatura, com isso, espera-se ao final do trabalho inferir sobre as condições do processo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. BIODIESEL E REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O termo “biodiesel” refere-se à mistura de ésteres de ácidos graxos, os quais são geralmente obtidos pela transesterificação de óleos vegetais – triglicerídeos (TG) de ácidos graxos – ou pela esterificação de ácidos graxos livres com alcoóis de cadeia curta. Óleos de origem vegetal contêm cerca de 97% de triglicerídeos, além de ésteres de ácidos graxos, diglicerídeos (DG), monoglicerídeos (MG) e ácidos graxos livre (ANIKEEV *et al.*, 2012).

Triglicerídeos são ésteres de glicerina e ácidos graxos, sendo que os termos diglicerídeo e monoglicerídeo referem-se ao número de ácidos graxos na cadeia. A relação de triglicerídeos presentes em uma oleaginosa é variável e, geralmente a relação mássica/molar é dada em termos dos ácidos graxos presentes na estrutura da molécula (SILVA, 2012). A Tabela 2.1 mostra as composições típicas de alguns óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel.

Tabela 2.1- Composição de ácidos graxos de diversas fontes utilizadas na produção de biodiesel

Ácido Graxo	Triglicerídeo	Girassol	Milho	Soja	Canola	Palma
Ácido Palmítico (C16:0)	Tripalmitina	6,08	11,67	11,75	3,49	42,80
Ácido Esteárico (C18:0)	Triestearina	3,26	1,85	3,15	0,85	4,50
Ácido Oléico (C18:1 n-9)	Trioleína	16,93	25,16	23,26	64,40	40,50
Ácido Linoléico (C18:2 n-6)	Trilinoleína	73,73	60,60	55,53	22,30	10,10
Ácido Linolênico (C18:3 n-3)	Trilinolenina	0	0,48	6,31	8,23	0,20

Fonte: Ma e Hanna, 1999

Outros ésteres presentes em menores quantidades nos óleos vegetais são os triglicerídeos provenientes do ácido láurico e mirístico (CAVALCANTE, 2010; PRATAS *et al.*, 2011b).

Na prática, os ácidos ligados à molécula de glicerol nem sempre são idênticos, mas em geral, assume-se a igualdade para facilitar a representação da reação. Triglicerídeos com três radicais idênticos são chamados de triglicerídeos simples (ANIKEEV *et al.*, 2011b).

Como combustível, o biodiesel possui algumas características que apresentam vantagens sobre os combustíveis derivados do petróleo, tais como: virtualmente livre de enxofre e de compostos aromáticos; alto número de cetano; teor médio de oxigênio, maior



ponto de fulgor; menor emissão de partículas, CO e CO<sub>2</sub>; caráter não tóxico e biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis (PETERSON *et al.*, 2002). Segundo Holanda (2003), o uso de biodiesel, ao invés de diesel mineral, pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, em 90% as emissões de fumaça, em 80% a emissão de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e eliminar as emissões de enxofre.

Quanto à biodegradabilidade, já foi mostrado que tanto no solo quanto na água, em condições aeróbicas ou anaeróbicas, de 90 à 98% do biodiesel é mineralizado em até 28 dias, enquanto que o diesel comum e a gasolina atingem a mineralização de 50% e 56%, respectivamente (SHARMA *et al.*, 2008).

Quanto às emissões de gás carbônico, considerando todo o ciclo de vida do produto (desde o cultivo da oleaginosa até a produção e comercialização do combustível), o biodiesel oriundo de fontes renováveis permite que o ciclo do carbono seja fechado. Ou seja, o dióxido de carbono que é absorvido quando a planta cresce é liberado quando da queima do biodiesel na combustão do motor (LIMA *et al.*, 2004; FERELLA *et al.*, 2010).

O uso direto dos óleos vegetais *in natura* em substituição ao diesel é inviável devido à baixa qualidade de ignição, ao elevado ponto de fluidez e às altas viscosidades e à massa específica (DAMBISKI, 2007). Essas características dificultam o processo de aspersão na câmara de combustão fazendo com que a mistura com o ar seja ineficiente. Além disso, quando utilizado prolongadamente pode formar resinas e coque nos injetores causando falha na detonação (SRIVASTADA; PRASAD, 2000).

Em virtude destas limitações, muitos processos foram e ainda têm sido desenvolvidos para converter óleos vegetais numa forma mais adequada ao uso como combustível. Dentre as alternativas disponíveis, a transesterificação é comprovadamente a melhor escolha (FALCÃO, 2011). Entende-se por transesterificação a classe de reações orgânicas por meio das quais um éster é transformado em outro, com a troca entre dois grupamentos alcóxidos. Se um álcool é utilizado neste tipo de reação ela também pode ser chamada de alcoólise (SCHUCHART *et al.*, 1988; DERMIBAS, 2003). A Figura 2.1 mostra a reação global de transesterificação na qual R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> representam radicais de ácidos orgânicos.

Na transesterificação de um óleo vegetal, um triglicerídeo reage com um álcool e produz uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerina. A estequiometria requer 1 mol de triglicerídeo para 3 moles de álcool, mas um excesso de álcool é sempre utilizado para deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos (FALCÃO, 2011). A Figura 2.2 mostra a descrição das etapas reacionais para transesterificação utilizando metanol.

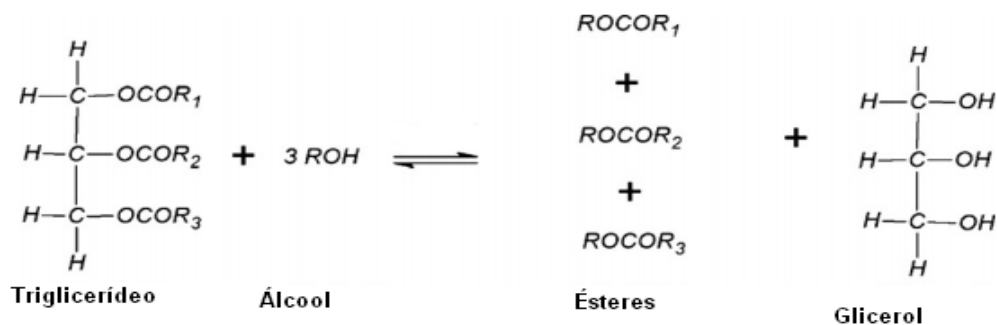


Figura 2.1 - Reação de transesterificação de triglicerídeos  
Fonte: Tan e Lee, 2011

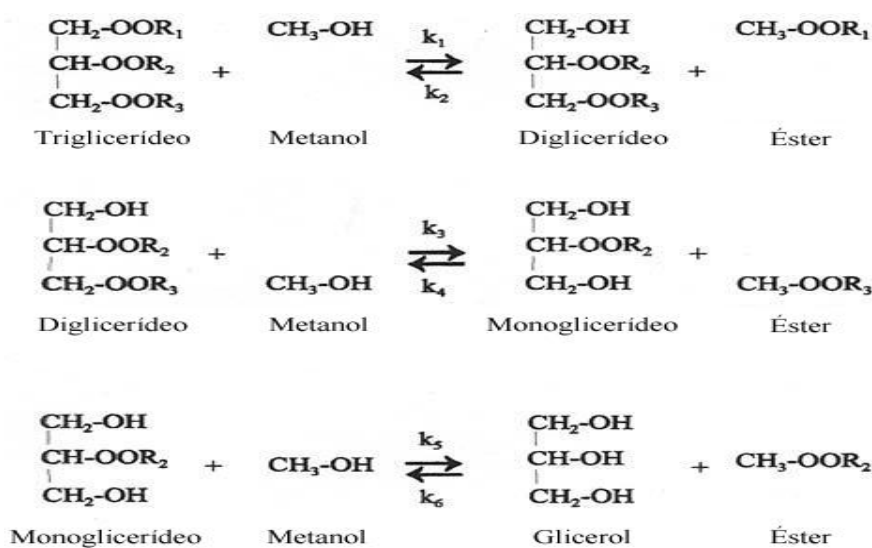


Figura 2.2 - Etapas da reação de transesterificação de triglicerídeos  
Fonte: Silva, 2012

### 2.1.1. Produção de Biodiesel em Condições Supercríticas

Tradicionalmente, a alcoólise de óleos vegetais pode ser conduzida por intermédio de catalisadores químicos (ácidos ou bases) ou enzimáticos. Todavia, o método químico apresenta restrições em relação ao teor de água e ácidos graxos livres presentes nos substratos, limitando a utilização de álcool hidratado e óleos de baixa qualidade (bruto, degomado ou usado em frituras) no processo (MA; HANNA, 1999; FUKUDA *et al.*, 2001; TAN *et al.*, 2009; MADRAS *et al.*, 2004; ANISTECU *et al.*, 2012; LEE *et al.*, 2012).

A reação de transesterificação de óleos vegetais com álcool em condições superiores de temperatura e pressão acima das críticas do álcool quando puro e sem a presença de catalisador se apresenta como um caminho para a produção de biodiesel e tem sido largamente estudada desde os primeiros trabalhos publicados por Saka e Kusdiana (2001) e

Kusdiana e Saka (2001). É a chamada rota supercrítica ou transesterificação com alcoóis supercríticos.

Se comparado com o processo convencional de transesterificação com catalisadores ácidos ou básicos, existem muitas vantagens no método supercrítico. Reporta-se que a reação se completa em alguns minutos, enquanto que o processo convencional catalítico envolve algumas horas (GLISIC *et al.*, 2007).

Kusdiana e Saka (2001) justificaram o incremento nas conversões de triglicerídeos desta rota citando o metanol líquido como um solvente polar que possui ligações de hidrogênio formando então aglomerados de metanol. Com o aumento da temperatura, as ligações de hidrogênio diminuem, ou seja, a polaridade do metanol diminui no estado supercrítico. Sendo assim, o metanol tem comportamento hidrofóbico com a diminuição da sua constante dielétrica. Como resultado, os triglicerídeos, que são moléculas não-polares, podem ser solvatados com o metanol supercrítico, formando uma mistura homogênea, facilitando o contato entre os reagentes da reação.

O processo convencional de transesterificação catalítica possui alto custo de produção e elevada demanda de energia, por envolver as etapas de reação com agitação vigorosa para misturar o sistema bifásico, recuperação dos reagentes não convertidos, separação do catalisador dos reagentes, purificação dos ésteres, separação da glicerina e tratamento do alto volume de efluente líquido. Como em condições supercríticas não há necessidade de uso de catalisadores, a purificação dos produtos após a transesterificação com álcool supercrítico é mais simples e sustentável comparada com o processo catalítico convencional no qual o catalisador e produtos saponificáveis têm que ser removidos do biodiesel (DERMIBAS, 2003; MADRAS *et al.*, 2004; ANISTECU *et al.*, 2008; FALCÃO, 2011).

O primeiro trabalho disponível na literatura sobre a transesterificação de óleos vegetais em condições supercríticas pertence aos autores Kusdiana e Saka (2001). Nesse trabalho, os autores investigaram a cinética da transesterificação do óleo de canola com metanol sub e supercrítico em diferentes condições de pressão (350-400 bar) e temperatura (473-673 K). Os experimentos realizados em um reator batelada e a diferentes razões molares de álcool e óleo mostraram a relação existente entre o aumento da temperatura e o aumento da conversão da reação. Além disso, os autores otimizaram as condições reacionais e concluíram que a melhor razão molar álcool:óleo é de 42:1 para uma temperatura de 623 K e pressão de 190 bar. Em 4 minutos de reação, os autores obtiveram 95% de conversão. Os autores reportaram que ocorreu degradação parcial dos triglicerídeos à 673 K.

Outras condições otimizadas para transesterificação metílica são reportadas na Tabela 2.2, incluindo condições operacionais (Temperatura,  $T$  e Pressão,  $P$ ), razão molar de álcool:óleo ( $RM$ ), tempo de reação ou tempo de residência ( $t$ ) e conversão dos triglicerídeos ( $Conv$ ) ou composição em massa ( $CM$ ) de ésteres.

Tabela 2.2 – Condições operacionais, matérias-primas, reatores e rendimentos para transesterificação com metanol supercrítico

Referência	$T$ [K]	$P$ [bar]	$RM$	$t$ [min]	Óleo	Reator	$Conv$ ou $CM$
SAKA ; KUSDIANA, 2001	623	430	42:1	4	Canola	Batelada com agitador (5 mL)	95% (CM)
DERMIBAS, 2002	623	-	41:1	5	Algodão	Batelada (100 mL)	95% (CM)
MADRAS <i>et al.</i> , 2004	673	200	40:1	30	Girassol	Batelada (8 mL)	97% (Conv)
CAO <i>et al.</i> , 2005	553	-	33:1	10	Soja	Batelada com agitador (250 mL)	95% (CM)
BUNYAKIAT <i>et al.</i> , 2006	623	190	42:1	7-15	Coco e palma	Tubular (250 mL)	95% (CM)
MINAMI ; SAKA, 2006	623	200	42:1	30	Canola	Tubular (200 mL)	87% (CM)
HEGEL <i>et al.</i> , 2007	560	96	65:1	30	Soja	Batelada (32 mL)	99% (Conv)
RATHORE ; MADRAS, 2007	673	200	50:1	30	Palma	Batelada (11 mL)	95% (Conv)
HE <i>et al.</i> , 2007a	553	250	42:1	30	Soja	Batelada com agitador (200 mL)	90% (CM)
SAWANGKEAW <i>et al.</i> , 2007	623	200	42:1	30	Palma	Batelada com agitador (250 mL)	95% (CM)
YIN <i>et al.</i> , 2008	623	200	42:1	30	Soja	Batelada com agitador (250 mL)	95% (CM)
ANISTECU <i>et al.</i> , 2008	673	100	24:1	25	Soja	Tubular (7 mL)	98% (Conv)
TAN <i>et al.</i> , 2010	673	150- 250	40:1	40	Girassol	Tubular (12 mL)	95% (Conv)

Pela Tabela 2.2, é possível notar que as razões molares álcool:óleo utilizadas são altas, e estão em torno de 40:1 a 42:1, as pressões operacionais estão em torno de 200 bar e temperaturas em torno de 623 K.

Condições ótimas para transesterificação etanólica são mostradas na Tabela 2.3. Pode ser observado nesta Tabela que as condições operacionais utilizadas para transesterificação com etanol supercrítico são similares às utilizadas para transesterificação com metanol.

Tabela 2.3 – Condições operacionais, matérias-primas, reatores e rendimentos para transesterificação com etanol supercrítico

Referência	<i>T</i> [K]	<i>P</i> [bar]	<i>RM</i>	<i>t</i> [min]	Óleo	Reator	Rendimento em Ésteres
WARABI <i>et al.</i> , 2004 <sup>a</sup>	573,15	165	42:1	45	Canola	Batelada (5 mL)	95,00
MADRAS <i>et al.</i> , 2004	623,15	200	40:1	40	Girassol	Batelada (8 mL)	95,00
VARMA; MADRAS, 2005	573,15	200	40:1	100	Linhaça	Batelada (11 mL)	90,00
VIEITEZ <i>et al.</i> , 2008	623,15	200	40:1	42	Soja	Tubular (42 mL)	77,5
GUI <i>et al.</i> , 2009	622,15	295	33:1	30	Palma	Batelada (11 mL)	79,2
VALLE <i>et al.</i> , 2010	592,15	-	39:1	22	Rábano	Batelada (32 mL)	97,5

Segundo Kasteren (2007) e Deshpand *et al.* (2010) as condições severas de pressão e temperatura e elevada razão molar álcool:óleo requeridas para a síntese em álcool supercrítico são consideradas como obstáculos determinantes para a comercialização desta rota.

Além disso, alguns trabalhos já mostraram que a altas condições de temperatura e pressão os ésteres de ácidos graxos metílicos são desnaturados, isto é, formas *cis-trans* ou quebra da molécula (decomposição) ocorrem, causando diminuição do rendimento da reação. Os ésteres insaturados começam a desaparecer à 573 K e 260 bar e os ésteres saturados à 623 K e 430 bar (IMAHARA *et al.*, 2008; QUESADA-MEDINA e OLIVARES-CARRILLO, 2011).

Falcão (2011) descreveu a redução da severidade da reação, assim como a razão molar álcool:óleo, que pode ser obtida substituindo-se o álcool supercrítico por uma mistura supercrítica contendo álcool e um co-solvente. A adição de co-solventes pode reduzir a temperatura, a pressão e a razão molar álcool/óleo do processo de produção de biodiesel em

condições supercríticas. O abrandamento das condições reacionais é essencial para que a transesterificação com metanol supercrítico seja industrialmente viável.

A adição de co-solventes diminui o ponto crítico da mistura, ou seja, diminui a temperatura e a pressão para que a transição das fases reacionais heterogêneas para uma única fase supercrítica aconteça. Além disso, o co-solvente aumenta a homogeneidade do sistema e não afeta o mecanismo da reação. Os solventes mais utilizados são o dióxido de carbono e o propano (CAO *et al.* 2005; HEGEL *et al.*, 2007; FALCÃO, 2011;).

Em um processo de transesterificação com metanol supercrítico, a razão molar álcool: óleo é uma das variáveis mais importantes no processo e afeta diretamente o rendimento de metil ésteres. Nesta reação de transesterificação, um excesso de metanol é utilizado para deslocar o equilíbrio em direção aos produtos. No trabalho original de Kusdiana e Saka (2001) os autores sugeriram que estas altas razões molares entre os reagentes também contribuem para uma transesterificação mais eficiente, porque há um aumento da área de contato entre metanol e triglicerídeos. Entretanto, Cao *et al.* (2005) chamaram a atenção para o fato de que estas altas razões molares resultam num aumento da pressão do meio reacional, sendo necessário um reator resistente e seguro para que a reação ocorra.

## **2.2. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A ALTAS PRESSÕES**

### **2.2.1. Equilíbrio Líquido-Vapor Binário**

Sistemas binários em equilíbrio de fases envolvendo reagentes e produtos da reação de transesterificação foram estudados nos últimos anos visando correlacionar parâmetros de interação binária utilizando diversas equações de estado e regras de mistura. Os trabalhos geralmente coletam dados na proximidade da temperatura crítica do metanol ou de co-solventes utilizados na reação. Estes componentes são estudados em equilíbrio com os reagentes, como por exemplos os trabalhos de Glisic *et al.*, 2007; Tang *et al.*, 2006 ou com os produtos, por exemplo, Inomata *et al.*, 1989; Fang *et al.*, 2008; Shimoyama *et al.*, 2009; Fernandez-Ronco *et al.*, 2010.

Um sistema binário particularmente importante é o sistema composto por metanol e triglicerídeo. A descrição deste tipo de sistema permite inferir sobre o comportamento da mistura reacional e selecionar as condições de temperatura e pressão que proporcionam um estado supercrítico no início da reação. Os trabalhos de Tang *et al.* (2006) e Glisic *et al.* (2007) são os únicos disponíveis na literatura a apresentar dados de ELV com metanol

subcrítico e triglicerídeos. Não é possível a obtenção de medidas experimentais deste tipo de ELV binário em condições de temperatura e pressão acima do ponto crítico do álcool, pois há transesterificação dos ésteres de glicerol.

No trabalho de Tang *et al.* (2006), tem-se o sistema binário metanol-trioleína com o ELV trabalhado no intervalo de temperaturas de 353,2 à 463,2 K nas pressões fixas de 60, 80 e 100 bar. No trabalho de Glisic *et al.* (2007), tem-se um pseudosistema binário metanol-óleo de girassol para o qual o ELV foi medido nas temperaturas de 473, 483, 493 e 503 K e a pressão variando entre 29 e 56 bar.

Tang *et al.* (2006) modelaram experimentalmente o equilíbrio de fases obtido utilizando as propriedades críticas da trioleína estimadas pelo método de Dohrn e Brunner (1994) e o fator acêntrico estimados pelo método de Hang e Peng (1993) e relatam dificuldade em correlacionar a fase líquida. Quanto às medidas experimentais, os autores observaram que para as pressões trabalhadas (60, 80 e 100 bar), a solubilidade do metanol na trioleína aumenta com o aumento da temperatura e que para as pressões maiores a miscibilidade é mais sensível à temperatura. Os autores utilizaram a equação de Peng-Robinson para correlacionar os dados com a regra de mistura quadrática de van der Waals.

Glisic *et al.* (2007) utilizaram diversas equações de estado para correlacionar os dados experimentais obtidos utilizando as propriedades da trioleína ( $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$ ) para representar o óleo de girassol. Tais propriedades foram estimadas pelo Método de Constantinou e Gani (2004). Estes autores relataram facilidade em correlacionar a fase vapor, enquanto que os desvios na fase líquida foram altos utilizando equações de estado simples como a equação de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong com regras de mistura variadas.

A modelagem do equilíbrio de fases das demais substâncias envolvidas na produção de biodiesel (ésteres, glicerol, co-solventes e alcoóis) têm sido estudadas por uma grande quantidade de equações de estado. As equações são selecionadas muitas vezes baseando-se na complexidade da formulação teórica da EOS, sua habilidade em descrever a fugacidade de misturas de substâncias de moléculas tamanhos dissimilares, ou mesmo na capacidade de predição de propriedades das substâncias puras como densidade do líquido saturado ou pressão de saturação (FALCÃO, 2011).

Nota-se, em muitos casos, o uso de equações de estado sofisticadas para representação desses equilíbrios binários, como, por exemplo, a equação de estado PC-SAFT que apresenta 5 parâmetros ajustáveis para representar moléculas com presença de sítios de associação. Além do uso de equações de estado complexas, alguns trabalhos apresentam regras de mistura

com até 4 parâmetros de interação binária ou baseadas em modelos de  $G^E$  (GLISIC *et al.*, 2007; SHIMOYAMA *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2010; FERNANDEZ-RONCO, 2010; SOO, 2011).

### **2.2.2. Equilíbrio Líquido-Vapor Durante a Reação de Transesterificação**

A investigação do fenômeno de distribuição de fases da reação de transesterificação com álcool supercrítico é importante porque o fato de não se visualizar o equilíbrio de fases de um sistema reacional supercrítico pode levar a conclusões e considerações incorretas sobre os resultados experimentais (BAIKER, 1999).

Como já foi mostrado na seção anterior, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos no intuito de otimizar o processo de produção do biocombustível de interesse com álcool supercrítico. Nestes trabalhos, geralmente trabalha-se com a hipótese de que a mistura reacional se apresenta em uma única fase (fase densa), pois nem sempre tem-se disponível uma célula de equilíbrio para visualização da disposição das fases da mistura reacional. Todavia, já foi mostrado em trabalhos que utilizaram células de equilíbrio para visualização de fases da mistura reacional que ao final da reação realizada acima do ponto crítico do álcool, pode-se obter tanto uma única fase supercrítica como também duas fases do tipo líquido-vapor (HEGEL *et al.*, 2007; ANISTECU *et al.*, 2008; GLISIC; SKALA, 2010; ALMAGRBI *et al.*, 2012). Tais autores constataram que mesmo acima do ponto crítico do metanol e com a adição de co-solvente, a heterogeneidade das fases persiste dependendo da condição de temperatura e pressão.

O equilíbrio líquido-vapor na reação de produção de biodiesel com álcool supercrítico é complicado porque o sistema é multicomponente e está a uma condição supercrítica. Ao final da reação, o biodiesel pode consistir de mais de 10 tipos de ésteres de ácidos graxos, intermediários da reação (mono e diglicerídeos), ácidos graxos livres e triglicerídeos não reagidos (SAWANGKEAW *et al.* 2010).

Anistecu *et al.* (2008) mostraram a transição de fases de uma mistura reacional contendo 24:1 molar metanol:óleo de soja. Nos experimentos realizados pelos autores, a mistura é aquecida e pressurizada das condições ambientes até 693,15 K e 120 bar. Observou-se um sistema com miscibilidade parcial até a temperatura de 623,15 K, em torno desta temperatura e pressão de 100 bar uma única fase homogênea supercrítica foi obtida.

Estes autores também avaliaram a transesterificação de óleo de soja com o uso de etanol, numa razão molar de 16:1 aquecendo a mistura reacional da temperatura ambiente até



673,15 K e pressão de 100 bar. A Figura 2.3 mostra a transição de fases obtida. Considerando a temperatura crítica e pressão crítica do etanol de 513,92 K e 61,48 bar (POLING *et al.*, 2001), pode ser observado que a transição para uma única fase densa ocorre à 673,15 K, aproximadamente, temperatura superior à crítica do álcool puro.

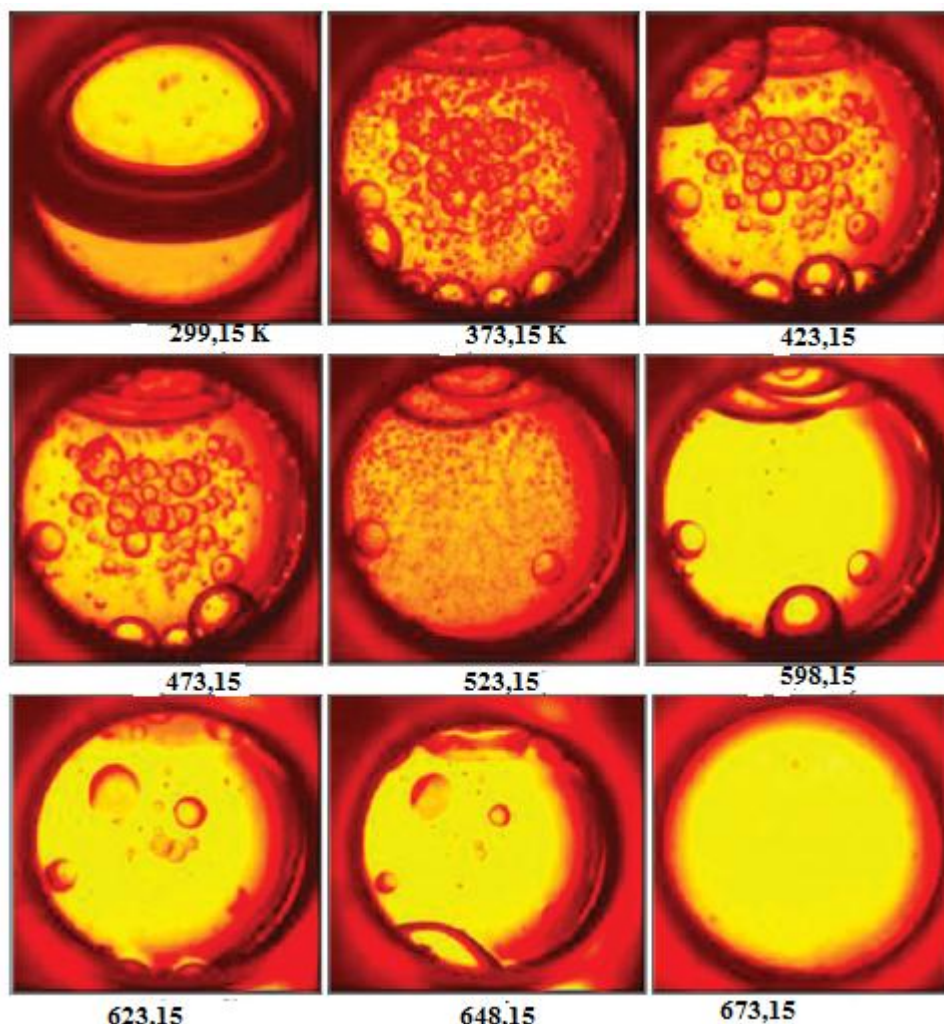


Figura 2.3 - Transição de fases da mistura 16:1 (etanol:óleo de soja) sendo aquecida da temperatura ambiente até 673,15 K à pressão de 100 bar

Fonte: Anistecu *et al.*, 2008

Glisic e Skala (2010) através de dados experimentais modelaram a cinética de transesterificação de óleos de girassol com metanol supercrítico. Nas modelagens, o óleo de girassol foi representado pelo pseudocomponente trioleína. A Figura 2.4 mostra a distribuição das fases durante a reação de metanólise da trioleína à 513,15 K e 543,15 K nas pressões de 200 e 280 bar.

Nota-se, pela Figura 2.4, que certas condições reacionais de temperatura e pressão fornecem equilíbrio líquido-vapor durante a reação e à medida que a reação se desenvolve há uma transição da mistura reacional para uma única fase supercrítica.

Das condições avaliadas para a metanólise da trioleína, somente com temperatura de 543,15 K e pressão de 200 bar a mistura reacional apresentou-se do início ao fim da reação com uma única fase densa.

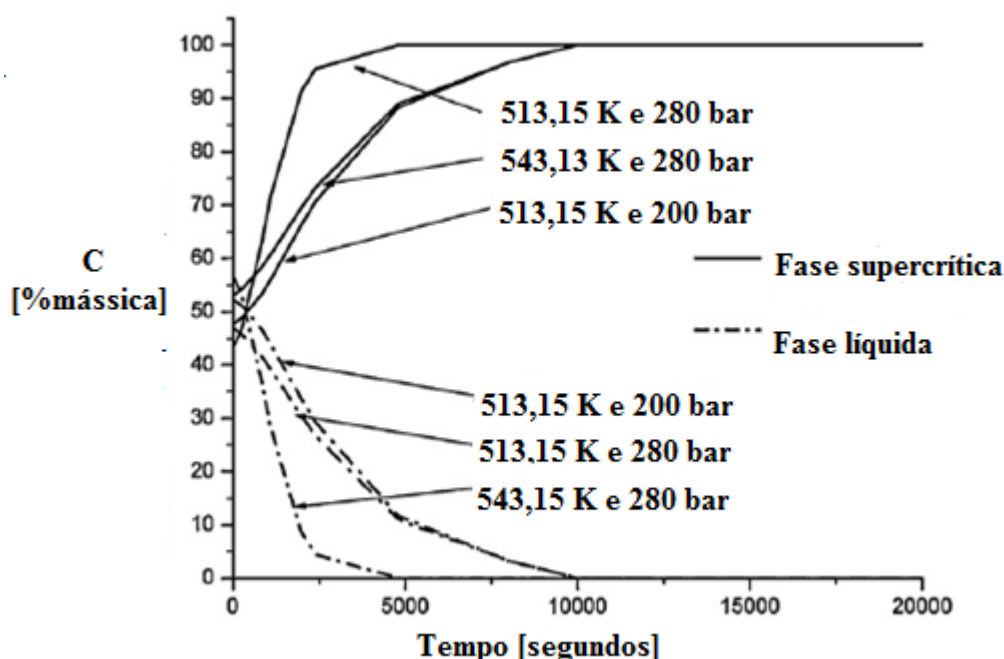


Figura 2.4 - Distribuição das fases durante a reação de metanólise da trioleína à 513,15 K e 543,15 K nas pressões de 200 e 280 bar. C representa o conteúdo da fase na mistura reacional  
Fonte: Adaptado de Glisic e Skala, 2010.

Stepanov *et al.* (2011) modelaram o equilíbrio de fases de misturas binárias envolvendo um triglicerídeo (trioleína) e alcoóis de cadeia curta (metanol, etanol ou 1-propanol) e de misturas quaternárias envolvendo os reagentes citados e os produtos da reação de transesterificação (glicerol e ésteres). Sendo assim, puderam comparar o ponto crítico da mistura reacional ao início da reação e ao fim da reação de transesterificação. Para confecção dos diagramas considerando os produtos da reação, os reagentes intermediários diglicerídeos e monoglicerídeos foram negligenciados.

Nos cálculos realizados, os autores utilizaram a equação SRK e não citaram a regra de mistura utilizada. As propriedades da trioleína, glicerol e ésteres foram calculadas da seguinte maneira:  $T_b$  pelo Método de Constantinou-Gani,  $T_c$  pelo método sugerido por Bretschneider (1982),  $P_c$  e  $\omega$  calculados pelo método sugerido por Reid *et al.* (1982). A Tabela 2.4 mostra as coordenadas do ponto crítico para algumas misturas reacionais, sendo  $T_{cm}$  a temperatura crítica da mistura e  $P_{cm}$  a pressão crítica da mistura.

Os resultados obtidos por Stepanov *et al.* (2011) mostraram que o aumento da fração molar do álcool diminui a temperatura crítica da mistura. Além disso, foi observado que a pressão crítica da mistura tem um ponto de máximo, correspondendo à cerca de 5% molar de álcool.

Tabela 2.4 - Coordenadas do ponto crítico para diversas misturas entre trioleína e alcoóis calculadas por Stepanov *et al.* (2011)

<b>RM</b> <b>álcool:trioleína</b>	<b>Fração molar do</b> <b>álcool</b>	<b><math>T_{cm}</math> [K]</b>	<b><math>P_{cm}</math> [atm]</b>
Metanol			
23:1	0,958	657,8	127,7
46:1	0,979	581,0	110,0
70:1	0,986	553,1	99,3
90:1	0,989	540,1	92,5
Etanol			
17:1	0,944	690,6	114,4
33:1	0,971	605,7	102,0
51:1	0,981	574,6	91,0
90:1	0,986	557,6	84,5
1-propanol			
13:1	0,929	714,5	102,4
26:1	0,963	621,5	93,9
39:1	0,975	582,6	82,9
51:1	0,981	564,9	75,4

As curvas binodais construídas, como exemplo a apresentada na Figura 2.4, mostraram que o ponto crítico está situado à esquerda desta curva, ou seja, os valores de  $T_{cm}$  e  $P_{cm}$  são menores do que o ponto mais alto do diagrama.

Stepanov *et al.* (2011) obtiveram diagramas para diversas misturas reacionais durante a reação de transesterificação considerando conversões de 50% e 100% do triglicerídeo. Comparando o ponto crítico das misturas reacionais iniciais (metanol e trioleína) e finais (metanol, trioleína, glicerol e ésteres), os autores mostraram que se a mistura reacional inicial encontra-se num estado supercrítico em uma dada temperatura e pressão, a mistura ao final da

reação também estará num estado supercrítico. Esta conclusão ressalta a importância da construção de diagramas de fase para a mistura reacional em diversos momentos da reação.

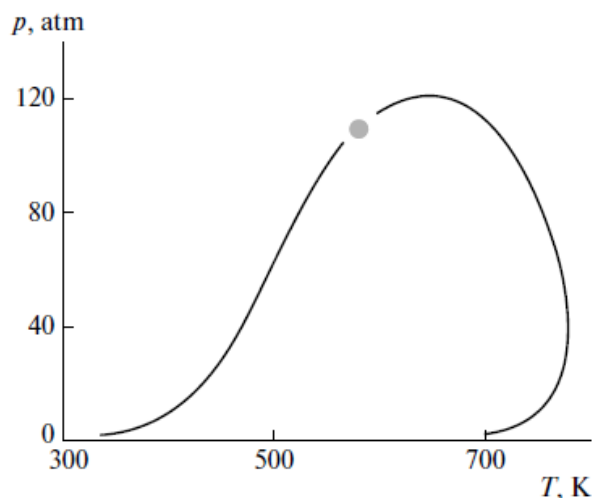


Figura 2.5 - Diagrama de fase para a mistura metanol + trioleína com razão molar álcool: triglicerídeos de 46:1

Fonte: Stepanov *et al.*, 2011

### 2.3. EQUILÍBRIO QUÍMICO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÁLCOOL SUPERCRÍTICO

Os cálculos dos equilíbrios de fases para as misturas complexas envolvidas na produção de biodiesel com alcoóis sub e supercríticos têm sido descritos com precisão satisfatória, entretanto, o cálculo do equilíbrio químico nestes sistemas é muito difícil de se prever. Isto acontece porque as reações químicas envolvidas raramente alcançam o equilíbrio em condições experimentais, então a composição dos produtos é determinada para uma grande extrapolação da taxa da reação.

Um aumento no tempo de reação, em alguns casos, provê grandes conversões sendo possível obter as composições dos produtos de forma experimental que sejam próximos ao equilíbrio e ao mesmo tempo fazer inferências sobre os modelos que melhor predizem esta condição reacional. O cálculo da composição de equilíbrio da mistura é particularmente importante nos casos de reações múltiplas. Para a transesterificação dos triglicerídeos com alcoóis de cadeia curta, é essencial determinar os valores das constantes de equilíbrio para todas as reações intermediárias (ANIKEEV *et al.*, 2012).

Calcular as constantes de equilíbrio químico a partir dos valores das constantes da taxa das reações é uma alternativa para inferir sobre as composições das espécies. Mas, apesar de estudos de cinética da reação de transesterificação de óleos vegetais serem frequentes, a

maioria dos trabalhos considera apenas a reação global para representação da mesma (KUSDIANA; SAKA, 2001; SONG *et al.*, 2008; JOELIANINGSIH *et al.*, 2008). Esta consideração impede inferências sobre cada etapa reacional. Nos poucos casos em que as várias etapas reacionais são consideradas, em geral, para cálculos de cinética, desconsidera-se a constante da taxa da reação inversa por considerá-la sem importância e por não influenciar a taxa da reação direta (DIASAKOU *et al.*, 1998; HE *et al.*, 2007a). Outra limitação que dificulta a inferência do equilíbrio químico da reação de transesterificação com álcool supercrítico a partir da cinética da reação é a de que os experimentos, em geral, são realizados com um curto tempo de reação.

Dois trabalhos que fazem menção ao equilíbrio químico das reações em questão são os de Glisic e Skala (2010) e Glisic e Orlovic (2012).

No modelo cinético utilizado por Glisic e Skala (2010), cujos experimentos foram apresentados na Figura 2.4, à temperatura de 513 K, a partir de 10.000 segundos a composição da mistura reacional é constante caracterizando o equilíbrio químico; para a temperatura de 543,15 K o mesmo é alcançado a 5000 segundos. Nessas condições, a conversão e o rendimento no equilíbrio são máximos teoricamente.

Glisic e Orlovic (2012) estudaram a influência da distribuição das fases na síntese de biodiesel com metanol supercrítico. Os autores desenvolveram um modelo cinético de primeira ordem dependente da concentração de triglicerídeos e incluíram no modelo a influência da transferência de massa entre as fases formadas. A reação de transesterificação foi representada por um modelo cinético de três reações reversíveis e consecutivas, enquanto que os parâmetros foram calculados utilizando de um procedimento simplificado baseado na conversão dos triglicerídeos. A modelagem realizada representou com precisão dados experimentais de conversão de triglicerídeos.

A Tabela 2.5 mostra a modelagem dos dados de Kusdiana e Saka (2001) para óleo de canola e He *et al.* (2007a) para óleo de soja para a reação de transesterificação realizada à 200 bar e 280 bar, respectivamente, em diferentes temperaturas e razão molar metanol:óleo de 42:1. Pelo modelo cinético desenvolvido por Glisic e Orlovic (2012), o equilíbrio químico é alcançado em torno de 400 segundos para temperaturas superiores à 623,15 K. Esses autores também mostraram em seu trabalho que as conversões no equilíbrio diminuem com o aumento da temperatura mas acima de 573,15 K as conversões aumentam para valores próximos de 100%. Os autores explicaram que este aumento na conversão pode ser devido à decomposição do glicerol em altas temperaturas o que diminui a influência deste produto na

reversibilidade da reação. Os autores também indicaram a possibilidade de polimerização de glicerol ou formação de poligliceróis nas altas temperaturas. As conversões de triglicerídeos e as constantes de equilíbrio considerando a reação global de transesterificação são apresentadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Relação entre temperatura, pressão, constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) e conversão dos óleos vegetais calculados por Glisic e Orlovic (2012) para razão molar metanol:óleo vegetal de 42:1

$T$ [K]	$P$ [bar]	Conversão [%]	$K_{eq}$
673,15	200	99,80	82,60
623,15	200	99,80	82,75
573,15	200	97,00	4,90
553,15	280	95,00	2,95
543,15	280	97,00	5,10
533,15	280	98,20	8,25
523,15	280	99,00	14,00
513,15	280	99,50	21,00

São trabalhos que tratam exclusivamente da modelagem (predição) do equilíbrio químico os trabalhos de Anikeev *et al.* (2011a; 2011b; 2012).

Anikeev *et al.* (2011a) estudou o equilíbrio químico da transesterificação de tripalmitina, trioleína e trilinoleína analisando em termos de uma única reação: a reação global de transesterificação metálica. Os autores mostraram conversões completas para temperaturas acima do ponto crítico do álcool com ligeiro decréscimo da conversão para temperaturas acima de 660 K. O excesso de metanol e a pressão tiveram pouco efeito sobre a conversão de equilíbrio.

Os trabalhos de Anikeev *et al.* (2011b; 2012) diferem do estudo de Anikeev *et al.* (2011a), ao analisar a transesterificação dos triglicerídeos em três etapas reacionais. Os valores dos logaritmos naturais das constantes de equilíbrio estão entre 20 e -8 para o intervalo de temperatura entre 300 e 650. Em geral, a constante de equilíbrio da primeira reação é a de maior módulo e da terceira reação é a de menor módulo. Os efeitos da pressão e do excesso de metanol são idênticos aos observados por Anikeev *et al.* (2011a).

## 2.4. MODELAGEM TERMODINÂMICA

O equilíbrio químico da reação de transesterificação no estado supercrítico está condicionado ao conhecimento de equações de estado que representem as interações entre as substâncias bem como à correta predição de propriedades das substâncias tais como  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  além da entalpia e energia de Gibbs de formação no estado padrão. A adequabilidade de uma equação de estado pode ser avaliada de diversas maneiras, uma delas é pelo uso de cálculos de ELV através dos quais parâmetros de interação binária podem ser estimados e extrapolados dentro de uma faixa de segurança.

A seguir, a fundamentação teórica para os cálculos efetuados neste trabalho é apresentada. A base teórica aplicada ao cálculo do equilíbrio químico para reações transcorridas em uma única fase e critério de equilíbrio de fases provém de Smith *et al.* (2000) e Sandler (2006).

### 2.4.1. Equilíbrio Químico Homogêneo

A constante de equilíbrio químico ( $K_{eq}$ ), derivada da aplicação do critério de equilíbrio às reações químicas em que energia de Gibbs total alcança seu valor mínimo, pode ser calculada conforme a Equação 2.1.

$$\prod_i (\hat{a}_i)^{v_i} = \exp\left(\frac{-\sum_i v_i G_i^0}{RT}\right) \equiv K_{eq} \quad (2.1)$$

Sendo que  $\hat{a}_i$  representa a atividade da espécie  $i$  na solução,  $v_i$  representa o coeficiente estequiométrico dos componentes envolvidos nas reações,  $G_i^0$  representa a energia de Gibbs da espécie  $i$  no estado padrão,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura em que ocorre a reação.

O numerador da fração incluída no exponencial da Equação 2.1 pode ser simplificado da seguinte maneira:

$$\sum_i v_i G_i^0 \equiv \Delta G^0 \quad (2.2)$$

$\Delta G^0$  é chamado de variação da energia de Gibbs padrão da reação.

O efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio é dado na Equação 2.3:

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta G_0^0 - \Delta H_0^0}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^0}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} \frac{dT}{T} \quad (2.3)$$

$\Delta G_0^0$  e  $\Delta H_0^0$  são avaliados na temperatura de referência  $T_0$  que normalmente é de 298,15 K; e pressão de referência ( $P_0$ ) de 1 atm. Tais variáveis são calculadas a partir dos valores de referência que são os de formação padrão de cada espécie da mistura reacional (Equações 2.4 e 2.5).  $\Delta C_p^0$  é obtido a partir da capacidade calorífica das substâncias envolvidas como mostra a Equação 2.6.

$$\Delta G_0^0 = \sum_i \nu_i G_{i,0}^0 = \sum_i \nu_i G_{i,f}^0 \quad (2.4)$$

$$\Delta H_0^0 = \sum_i \nu_i H_{i,0}^0 = \sum_i \nu_i H_{i,f}^0 \quad (2.5)$$

$$\Delta C_p^0 = \sum_i \nu_i C_{p,i}^0 \quad (2.6)$$

Para ésteres, triglicerídeos e glicerol dados de capacidade calorífica de gases, entalpia e energia de Gibbs de formação poucos dados estão disponíveis na literatura, sendo necessário o uso de métodos de contribuição de grupos para a estimação destas propriedades.

Para o cálculo dos coeficientes de atividade é necessário conhecer os coeficientes de fugacidade das espécies envolvidas na mistura reacional.

#### 2.4.2. Equilíbrio Líquido-Vapor para Altas Pressões

##### *Critério de equilíbrio*

Em um sistema fechado constituído por duas fases em equilíbrio, cada fase individual está aberta para a outra e pode ocorrer transferência de massa entre as fases. A energia de Gibbs total de cada fase é dada pelas Equações 2.7 e 2.8.

$$d(nG)^\alpha = (nV)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (2.7)$$

$$d(nG)^\beta = (nV)^\beta dP - (nS)^\beta dT + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (2.8)$$

Somando as duas equações, tem-se a Equação 2.9.

$$d(nG)^T = (nV)^T dP - (nS)^T dT + \sum (\mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta) \quad (2.9)$$



na qual os sobrescritos  $\alpha$  e  $\beta$  representam as fases,  $\mu_i$  e  $n_i$  são, respectivamente, o potencial químico e o número de mols da espécie  $i$  em uma dada fase e  $n$ ,  $G$ ,  $P$ ,  $T$ ,  $V$ ,  $S$  representam respectivamente o número de moles totais, a Energia de Gibbs molar, a pressão, a temperatura, o volume molar e a entropia molar do sistema.

O equilíbrio é um estado no qual não ocorrem modificações microscópicas no sistema, portanto a temperatura ( $T$ ) e a pressão ( $P$ ) são constantes. Na condição de coexistência de duas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , a  $T$  e  $P$  fixas, o equilíbrio é atingido pela minimização da energia de Gibbs e nesse caso tem-se que  $d(nG)^T = 0$ , e assim:

$$\sum (\mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta) = 0 \quad (2.10)$$

Para um sistema fechado, tem-se:

$$n^T = n^\alpha + n^\beta = \sum n_i^\alpha + \sum n_i^\beta \quad (2.11)$$

Como o número total de mols ( $n^T$ ) em um sistema fechado é constante então  $dn^\alpha + dn^\beta = 0$ , o que implica em  $\sum (dn_i^\alpha + dn_i^\beta) = 0$  e  $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$ . Logo,  $\sum [\mu_i^\alpha (-dn_i^\beta) + \mu_i^\beta dn_i^\beta] = 0$ , isolando os termos comuns:  $\sum [\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta] dn_i^\beta = 0$ . Como  $n_i$  são variáveis independentes,  $\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = 0$ , o que implica que  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ .

Sendo assim, os potenciais químicos são iguais para um mesmo componente nas diversas fases em equilíbrio ( $\alpha, \beta, \zeta, \lambda, \dots$ ) no critério geral de Equilíbrio de Fases:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\zeta = \mu_i^\lambda = \dots \quad (2.12)$$

#### *Coeficiente de fugacidade*

Para avaliar se uma dada mistura apresenta-se em uma única fase, utiliza-se o critério de equilíbrio, ou seja,  $G$  mínimo a  $T$  e  $P$  constantes.

Fugacidade é uma função auxiliar que permite que se escreva para qualquer fluido puro:

$$dG = RT d \ln f \quad (T=\text{constante}) \quad (2.13)$$

Para misturas de gases reais ou solução de líquidos, para a espécie  $i$ , o potencial químico relaciona-se com os coeficientes de fugacidade das espécies em mistura ( $\hat{f}_i$ ) pela seguinte relação:

$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (2.14)$$

na qual  $\Gamma_i(T)$  representa uma função de temperatura.

Como todas as fases estão na mesma temperatura, a partir da Equação 2.14 tem-se um critério alternativo para o equilíbrio de fases. Múltiplas fases nas mesmas  $T$  e  $P$  estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie constituinte é a mesma em todas as fases.

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \hat{f}_i^\gamma = \hat{f}_i^\delta = \dots \quad (2.15)$$

Assim, múltiplas fases nas mesmas  $T$  e  $P$  estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie constituinte é a mesma em todas as fases. Para o caso particular de um equilíbrio líquido-vapor binário, a Equação 2.15 fica:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (2.16)$$

Por definição, a energia de Gibbs residual é dada como na Equação 2.17.

$$G^R = G - G^{ig} \quad (2.17)$$

Multiplicando por  $n$  e derivando em relação à  $n_i$  com  $T$ ,  $P$  e  $n_j$  contantes, obtém-se:

$$\left[ \frac{\partial(nG^R)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} - \left[ \frac{\partial(nG^{ig})}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.18)$$

Na Equação 2.18 cada termo possui a forma de uma propriedade parcial molar. Assim:

$$\bar{G}_i^R = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ig} \quad (2.19)$$

na qual os sobrescritos  $R$  e  $ig$  indicam respectivamente propriedade residual e propriedade na condição de gás ideal. O potencial químico da espécie  $i$  na mistura é igual à Energia de Gibbs da espécie na mistura, por definição, como na Equação 2.20.

$$\mu_i = \bar{G}_i \quad (2.20)$$

Escrevendo o potencial químico para um gás ideal:

$$\mu_i^{ig} \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln(x_i P) \quad (2.21)$$

Escrevendo o potencial químico tanto para o gás ideal (Equação 2.21) quanto para um gás real (Equação 2.14), para as mesmas temperatura e pressão, tem-se:

$$\mu_i - \mu_i^{ig} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad (2.22)$$

ou seja,

$$\bar{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i \quad (2.23)$$

O coeficiente de fugacidade de uma espécie  $i$  na mistura é, por definição, dado pela razão entre a fugacidade dessa espécie na mistura e a sua pressão parcial (fugacidade do componente em uma mistura de gases ideais). Então,

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[ \frac{\delta(nG^R/RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.24)$$

Pela relação fundamental das propriedades residuais tem-se:

$$\frac{d(nG^R)}{RT} = \frac{nV^R}{RT} dP - \frac{nH^R}{RT^2} dT + \sum \frac{\bar{G}^R}{RT} dn_i \quad (2.25)$$

O que induz à Equação 2.26:

$$\ln \hat{\phi}_i = - \int_0^V \left\{ \left[ \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right]_{T,nV,n_{j \neq i}} - 1 \right\} \frac{dV}{V} - \ln Z \quad (2.26)$$

Pela Equação 2.26 nota-se que o coeficiente de fugacidade de um componente em mistura pode ser calculado em função do coeficiente de compressibilidade de uma mistura. Uma forma de se calcular o coeficiente de compressibilidade é pelo uso de equações de estado como as equações de estado cúbicas (EDEC) e equações de estado baseadas na termodinâmica estatística.

As equações de estado necessárias neste trabalho são apresentadas nas seções a seguir.

#### *Formulação simétrica do ELV*

O critério da isofugacidade conduz às formulações  $\phi_i/\phi_i$  ( $\hat{\phi}_i/\hat{\phi}_i$ ) ou configuração simétrica e  $\gamma_i/\phi_i$  ( $\gamma_i/\hat{\phi}_i$ ) ou configuração assimétrica do ELV (SMITH *et al*, 2000). A formulação  $\phi_i/\phi_i$  permite que ambas as fases sejam modeladas pela mesma equação de estado já a formulação  $\gamma_i/\phi_i$  é insensível à pressão na fase líquida. Por estas razões, a abordagem  $\phi_i/\phi_i$  é preferencialmente empregada para cálculos de ELV a altas pressões (SANTOS, 2005 *apud* GRINGS, 2004).

Escrevendo a Equação 2.16 (critério de isofugacidade para o equilíbrio líquido-vapor) em termos dos coeficientes de fugacidade em mistura, tem-se:

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \hat{\phi}_i^L P \quad (2.27)$$

ou

$$y_i \hat{\phi}_i^V = x_i \hat{\phi}_i^L \quad (2.28)$$

#### **2.4.3. Equações de Estado**

Quando se trata de modelagem de sistemas subcríticos e supercríticos encontrados na produção de biodiesel, dois aspectos são importantes: o primeiro é a proximidade do ponto crítico e o segundo é a assimetria dos componentes envolvidos (BRENNECKE ; ECKERT, 1989).

Há diferentes equações de estado que podem calcular o comportamento de fluidos em condições extremas de temperatura e pressão. Neste trabalho serão apresentadas a descrição

de duas delas: equação de Peng-Robinson (PR) e Peng- Robinson *Plus Association* (CPA-PR).

*Equação de estado baseada na termodinâmica clássica*

Segundo Smith *et al.* (2000), define-se como equação de estado a relação envolvendo P, V e T que pode ser representada pela relação funcional:

$$f(P, V, T) = 0 \quad (2.29)$$

Ou seja, existe uma equação de estado relacionando a pressão, o volume molar ou específico e a temperatura para qualquer fluido homogêneo no estado de equilíbrio.

A termodinâmica estatística fornece a base para a obtenção destes modelos. Porém, modelos empíricos, como por exemplo, as equações de estado cúbicas (EDEC's) de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR), são matematicamente mais simples e por isso amplamente utilizadas na engenharia química. Contudo, as equações de estado cúbicas não fornecem uma descrição satisfatória do comportamento de misturas cujos componentes apresentam tamanhos moleculares muito diferentes (PERTERS *et al.*, 1988).

**a) Equação de Estado de Peng-Robinson**

EDEC's são expressões que na sua forma polinomial correspondem a uma equação algébrica cúbica em volume e com parâmetros que dependem da temperatura, pressão e também das propriedades físicas do fluido (NAPOLEÃO, 2003).

Segundo Galeano (2007), historicamente, a primeira equação de uso prático, para descrever o comportamento PVT tanto de líquidos quanto de gases foi a proposta por Johanes Diferik van der Waals em 1873. Apesar de não ser muito precisa é grande o interesse histórico nesta equação devido à sua capacidade de prever a transição entre as fases líquidas e vapor. Napoleão (2003) comenta sobre os parâmetros incluídos da EDEC de van der Walls: *b* é denominado volume excluído ou co-volume e foi incluído na EDEC para corrigir a compressibilidade infinita apresentada no modelo de gás ideal. Um gás, segundo van der Walls estará não somente comprimido pela pressão externa, mas também pela força de atração intermolecular existente entre as moléculas, o que originará uma pressão proporcional à  $1/V^2$  (volume molar). O fator de proporcionalidade é representado pela letra “*a*”. O modelo proposto pelo autor é dado como na Equação 2.30.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.30)$$

A formulação da EDEC de van der Walls tem sido utilizada para desenvolvimento de várias equações modernas, como, por exemplo, as equações de SRK e PR. Estas equações são, na verdade, casos especiais da forma geral de uma equação de estado apresentada na Equação 2.31.

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T)V}{RT(V+\delta_1 b)(V+\delta_1 b)} \quad (2.31)$$

Segundo Galeano (2007), a equação SRK foi a primeira a escrever o termo atrativo,  $a$ , era considerado uma função da temperatura.

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T_r, \omega) \quad (2.32)$$

na qual  $\omega$  é o fator acêntrico,  $T_c$  e  $T_r$  são as temperaturas crítica e reduzida, respectivamente e  $\alpha$  é um parâmetro calculado.

No entanto, este modelo mostrou-se inadequado para representar o comportamento PVT de composições envolvendo diferenças significativas entre os pesos moleculares de seus componentes. Do mesmo modo, este modelo mostrou-se inadequado quando um ou mais componentes eram polares. Além disso, apesar do modelo SRK representar corretamente o comportamento da fase vapor, o modelo gerava dados muito imprecisos quanto à fase líquida.

Por esta razão, Peng e Robinson (1976) modificaram a equação original de Redlich-Kwong (REDLICH; KWONG, 1949) escrevendo-a em uma forma mais complexa como na Equação 2.31 e utilizando o mesmo procedimento proposto na equação implementada por Soave (1972) obtiveram:

$$f(\omega_i) = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,266992\omega_i^2 \quad (2.33)$$

$$\alpha_i(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (2.34)$$

$$a_i = \alpha_i(T) \left( 1 - f(\omega_i) \left( 1 - \frac{T}{T_{ci}} \right)^{0.5} \right)^2 \quad (2.35)$$

$$b_i = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.36)$$

Na equação de Peng-Robinson (Equação 2.31):  $\delta_1 = 1 - \sqrt{2}$  ;  $\delta_2 = 1 + \sqrt{2}$ .

Uma regra de mistura convencional que pode ser facilmente utilizada na equação de Peng-Robinson para os parâmetros de energia e co-volume é a regra clássica de van der Waals (SMITH *et al.*, 2000). A média geométrica é utilizada para o parâmetro cruzado de energia e o parâmetro de interação  $k_{ij}$  é o único parâmetro ajustável, o qual é estimado de dados experimentais de equilíbrio de fases binários.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2.37)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.38)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.39)$$

#### *Equações de estado baseadas na termodinâmica estatística*

Compostos associativos são compostos dotados de ligações de hidrogênio como por exemplo ácidos, aminas, água e alcoóis. Os equilíbrios de fases envolvendo estes compostos são importantes na indústria química e aparecem nos sistemas provenientes da produção de biodiesel, pois alcoóis como metanol e etanol e a molécula de glicerol são compostos desta natureza. Os modelos convencionais como equações de estado cúbicas e modelos de coeficiente de fugacidade (NRTL, Wilson, UNIFAC) são geralmente insuficientes para estes tipos de sistemas, especialmente os sistemas que envolvem equilíbrio multicomponentes e multifásicos (KONTOGEORGIS; GANI, 2004).

Nos últimos anos, uma variedade de modelos que contabilizam os efeitos das ligações de hidrogênio em solução têm sido propostos. Estes modelos são chamados de “modelos associativos” e são desenvolvidos especificamente para descrever o equilíbrio de fases de misturas contendo compostos altamente polares e/ou compostos associativos. A formação de uma ligação de hidrogênio em uma mesma molécula é chamada de auto-associação (por exemplo, etanol puro, água pura) enquanto que a formação de complexas ligações de hidrogênio entre duas diferentes moléculas é chamada de associação cruzada (por exemplo, etanol-água) (ECONOMOU; DONOHUE, 1996).

A teoria utilizada nestes modelos faz uso de duas (ou mais) contribuições: uma denominada termo físico (*phys*) que contabiliza o desvio da idealidade devido as forças físicas e a outra denominada termo associativo (*assoc*) que contabiliza o efeito das ligações de hidrogênio (e outras formas “químicas”). Em termos do fator de compressibilidade, as duas contribuições são escritas separadamente:

$$Z = Z^{phys} + Z^{assoc} \quad (2.40)$$

O termo físico pode ser tanto uma equação cúbica quanto uma equação não cúbica (OLIVEIRA, 2010).

Existem diversas abordagens utilizadas para descrever as ligações de hidrogênio. Essas abordagens se organizam em três categorias de modelos de associação:

Teorias químicas são baseadas na formação de novas espécies e a extensão da associação é determinada pelo número de oligômeros formados.

Teorias *Lattice* (geralmente chamadas de *quasi-químicas*) que contabilizam o número de ligações formadas entre segmentos de diferentes moléculas que ocupam sítios adjacentes na rede cristalina. O número de ligações determina a extensão da associação.

Teorias da Perturbação, em que a energia total das ligações de hidrogênio é calculada através da mecânica estatística e o parâmetro importante para as ligações de hidrogênio neste caso é o número de sítios ligados por molécula (KONTOGEORGIS ; GANI, 2004).

#### **a) Equação de Estado CPA (*Cubic Plus Association*)**

A Equação de Estado CPA foi originalmente desenvolvida por Kontogeorgis *et al.* (1996). Os autores descrevem uma equação hábil para descrever o comportamento de fluidos associativos. A equação proposta combina a simplicidade de uma equação tipo cúbica (SRK) a qual é utilizada para descrever a parte física e a teoria da perturbação que é empregada para a parte química (parte de associação).

A equação de estado resultante (CPA) não é cúbica em volume e contém cinco parâmetros ajustáveis os quais são determinados via regressão da pressão de vapor e/ou densidade do líquido saturado.

Segundo Kontogeorgis e Gani (2004):

- ✓ A equação de estado deve ser preditiva para sistemas multicomponentes. Predição, neste sentido, implica que apenas parâmetros binários devem ser empregados, determinados a partir de dados de equilíbrio de fases para misturas binárias;
- ✓ A equação cúbica tipo SRK deve ser utilizada para descrever as interações físicas;
- ✓ O termo de associação SAFT deve ser adotado quando houver ligações de hidrogênio entre os compostos.



A equação de estado CPA é escrita da seguinte forma para misturas:

$$Z = Z^{cubica} + Z^{assoc} \quad (2.41)$$

$$Z^{assoc} = \rho \sum_i x_i \sum_j x_j \sum_A \left[ \left( \frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho_i} \right] = -\frac{1}{2} \left[ 1 + \rho \frac{\partial \ln(g)}{\partial \rho} \sum_i \sum_{A_i} x_i (1 - X^{A_i}) \right] \quad (2.42)$$

sendo que  $Z^{cubica}$  representa a equação de SRK na proposta original de Kontogeorgis *et al.* (1996). Nesta equação,  $X^{A_i}$  é a fração molar de moléculas  $i$  não ligadas ao sítio  $A$  e  $g$  é a função de distribuição radial. A utilização desta equação de estado para representar moléculas relacionadas à produção de biodiesel quando puras e em equilíbrio de fases já foi analisada por Oliveira *et al.* (2009; 2010; 2011), Oliveira (2010) e Pratas *et al.* (2011b).

Pfohl *et al.* (1999) apresentam a equação CPA com modificações. A primeira (e mais evidente) é a substituição no termo físico da equação SRK pela equação de Peng-Robinson (PR). A equação de PR escrita em termos de densidade é representada pela Equação 2.43.

$$Z^{cubica} = Z^{PR} = \frac{1}{1-b\rho} - \frac{a}{\rho RT \left( \frac{1}{\rho^2} + \frac{2b}{\rho} - \frac{1}{b^2} \right)} \quad (2.43)$$

Sendo  $a$  e  $b$  definidos como na equação de Peng-Robinson e podem manter as relações com  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  como expresse nas equações 2.35 e 2.36, ao contrário do equacionamento proposto por Kontogeorgis *et al.* (1996) em que  $a$  e  $b$  são parâmetros ajustáveis.

As regras de mistura convencionais de van der Waals podem ser empregadas na equação CPA. Assim,  $k_{ij}$  é o único parâmetro ajustável da CPA e como para a equação de PR tal parâmetro deve ser estimado a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases binários.

O termo de associação empregado é o mesmo utilizado na teoria SAFT (com uma simplificação na função de distribuição radial). Para fluidos não associativos (como por exemplo, triglicerídeos e ésteres de ácidos graxos), o termo de associação desaparece e a equação se reduz à equação de estado cúbica.

No termo de associação, o parâmetro chave é o  $X^{A_i}$ , que representa a fração molar das moléculas  $i$  não ligadas ao sítio  $A$ .  $X^{A_i}$  está relacionada com o comprimento de associação entre dois sítios de associação pertencentes a duas diferentes moléculas,  $\Delta^{A_i B_j}$ .

$$X^{A_i} = \frac{1}{(1 + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j})} \quad (2.44)$$

O comprimento de associação fica (PFOHL *et al.* (1999)):

$$\Delta^{A_i B_j} = g(\rho) \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \frac{2\pi D_{ij}}{3} \beta^{A_i B_j} \quad (2.45)$$

O comprimento de associação é função da energia de associação,  $\varepsilon$ , do volume de associação,  $\beta$ , da constante de Boltzmann,  $k$  e do diâmetro da esfera ( $D_i$ ) que é calculado como na Equação 2.46:

$$D_i = \sqrt[3]{\frac{3b_i}{2\pi N_{AV}}} \quad (2.46)$$

$N_{AV}$  representa o número de Avogadro.

$$D_{ij} = \frac{D_i + D_j}{2} \quad (2.47)$$

As regras de mistura utilizadas são as sugeridas pelo mesmo autor:

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \sqrt{\varepsilon^{A_i} \varepsilon^{B_j}} \quad (2.48)$$

$$\beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i} \beta^{B_j}} \quad (2.49)$$

A função de distribuição radial utilizada segue a utilizada por Kontogeorgis *et al.* (1999), primeiramente proposta por Elliot *et al.* (1990):

$$g(\rho) = \frac{1}{1 - 1,9 \left(\frac{b\rho}{4}\right)} \quad (2.50)$$

Para o cálculo do coeficiente de fugacidade do componente  $i$  em misturas ( $\hat{\phi}_i$ ), a Equação 2.51 pode ser utilizada (CHAPMAN *et al.*, 1990):

$$RT \ln \hat{\phi}_i = \mu_i^R - RT \ln Z \quad (2.51)$$

Sendo que, pela definição de propriedade residual:

$$\mu_i^R = \mu_i - \mu_i^{ig} \quad (2.52)$$

Como a CPA é escrita em termos da parte física e da parte química:

$$\mu_i = \mu_i^{PR} + \mu_i^{assoc} \quad (2.53)$$

Por definição, sabe-se que o potencial químico relaciona-se com a energia de Helmholtz pela seguinte expressão (MICHELSEN; HENDRIKS, 2001):

$$\frac{\mu_i}{RT} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{A}{RT} \right) \quad (2.54)$$

Está deduzido, em Michelsen e Hendriks (2001), a seguinte expressão para  $\mu_i^{assoc}$ :

$$\frac{\mu_i^{assoc}}{RT} = \sum_{A_i} (\ln X_{A_i}) + \left[ \frac{1}{2} \sum_i n_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \right] \frac{\partial \ln(g)}{\partial n_i} \quad (2.55)$$

Sendo,

$$\frac{\partial \ln(g)}{\partial n_i} = \frac{0,475\rho}{(1-0,475\rho b)} \left( \frac{bi-b}{n} \right) \quad (2.56)$$

Para a equação de Peng-Robinson, está deduzido em Vieira (2007):

$$\frac{(A^R)_{PR}}{RT} = \ln(1 - b\rho) - \frac{a}{RT(\delta_1 - \delta_2)b} \ln \left( \frac{1 + \delta_1 b\rho}{1 + \delta_2 b\rho} \right) \quad (2.57)$$

Substituindo na Equação 2.54, tem-se:

$$\frac{(\mu_i^{PR})^R}{RT} = \ln(1 - \rho b) - \frac{\rho}{(1 - \rho b)} (b_i - b) \quad (2.58)$$

#### 2.4.4. Estimação de Propriedades Termodinâmicas

##### 2.4.4.1. Estimação de coordenadas do ponto crítico, fator acêntrico e outras propriedades físicas

Para o uso de equações de estado, como, por exemplo, a equação de Peng-Robinson e CPA (PFOHL *et al.*, 1999), certos parâmetros relativos às substâncias puras são necessários como as coordenadas do ponto crítico (temperatura,  $T_c$  e pressão,  $P_c$ ) e o fator acêntrico,  $\omega$ . Além disso, para representação do equilíbrio de fases, parâmetros de interação binária são requeridos. No entanto, substâncias como triglicerídeos e ésteres metílicos e etílicos de cadeia longa não apresentam ponto crítico definido, isto acontece devido a tais substâncias se degradarem antes que tal ponto seja observado experimentalmente (ANIKEEV *et al.*, 2012).

Nikitin *et al.* (1993) definiram o ponto crítico do glicerol através de uma técnica não muito convencional chamada método “*pulse-heating*”, sendo a única medida experimental disponível na literatura. A temperatura crítica obtida foi de 850 K e a pressão crítica foi de 75 bar. Como o glicerol começa a sofrer degradação térmica a partir de 510 K (DIPPR), os parâmetros críticos desta molécula podem ser incluídos em cálculos preditivos.

Para modelagem de processos envolvendo biodiesel, a predição de propriedade físicas tais como densidade e viscosidade são necessárias, assim como propriedades que auxiliam a inferir calores gerados, como: capacidade calorífica de líquidos e gases ideais e entalpia de vaporização.

Nota-se na literatura uma investigação de métodos de estimação que sejam consistentes para predição de propriedades gerais de compostos envolvidos na produção de biodieseis. Geralmente, os trabalhos que visaram à caracterização de óleos ou biodieseis selecionaram um pseudocomponente para representar as características gerais destas misturas multicomponentes ou avaliaram as propriedades de diversas substâncias presentes nos óleos e biodiesel, calculando, através de regras de mistura simples, as propriedades das misturas finais.

Dois trabalhos que apresentaram uma abordagem sistemática para predição de propriedades físicas de ésteres metílicos são os de Anand *et al.* (2011) e An *et al.* (2013).

Anand *et al.* (2011) apresentaram uma metodologia sequencial para estimação de propriedades de biodieseis baseada na sua estrutura química com o objetivo de contribuir com a pesquisa dos melhores métodos de estimação de propriedades físicas para modelagem da combustão deste biocombustível. As substâncias analisadas por Anand *et al.* (2011) foram ésteres metílicos de cadeia longa. Dentre as várias propriedades analisadas, são citadas as conclusões obtidas para temperatura normal de ebulição, temperatura crítica, fator acêntrico, pressão de saturação, entalpia de vaporização e capacidade calorífica:

- ✓ A temperatura normal de ebulição é uma propriedade necessária para estimação de diversas outras propriedades, principalmente em modelos baseados nos estados correspondentes. Para avaliação desta propriedade, os autores utilizaram os métodos de Meisner (PERRY; GREEN, 1999), Joback e Reid (1987) e Constantinou e Gani (1994). Os autores selecionaram o método de Gani, obtendo desvios entre -0,5 e 1,5%.
- ✓ Para a temperatura crítica, os métodos avaliados foram os de Fedors, Joback-Reid, Klinecicz e Lyndersen (REID *et al.*, 1987). Comparando os resultados com valores preditos no banco de dados NIST, Anand *et al.* (2011) selecionaram os grupos de Lyndersen e Joback-Reid e ressaltam o sucesso destes métodos por considerarem o valor experimental da temperatura normal de ebulição na estimação da temperatura crítica.
- ✓ No trabalho de Anand *et al.* (2011), para estimação do fator acêntrico, os autores analisam as regras de Pitzer (1955); Kesler e Lee (1976), Edmister (1958) e Ambrose e Walton (1989) e Constantinou-Gani. Todos os métodos foram selecionados porque todos os métodos dependem do valor da temperatura normal de ebulição. Os valores de fator acêntrico estimados foram avaliados quando inseridos em equações que estimam pressão de saturação pelas correlações de Kesler-Lee e Pitzer (REID *et al.*, 1987) e os fatores acêntricos estimados pela regra de Pitzer e Constantinou-Gani foram os que imprimiram melhores resultados às estimações de pressão de saturação.
- ✓ O trabalho de Anand *et al.* (2011) também avaliou a estimação de entalpia de vaporização à temperatura normal de ebulição utilizando o método de Pitzer, Chen (1965) e Reidel (POLING *et al.*, 2001). Dentre estas três correlações, os autores selecionaram o método de Reidel como o melhor com desvios variando de -2,3 à 8% para as substâncias analisadas.

- ✓ Para estimação da capacidade calorífica de gases, os autores compararam as equações de Joback-Reid com a equação de Bondi (1966). O método de Bondi foi superior ao método de Joback-Reid para fatores acêntricos próximos da unidade.

An *et al.* (2013) avaliaram as propriedades estimadas de ésteres metílicos do tipo esteárico, palmítico, oleico, linoleico e linolênico visando modelar a combustão de biodieseis. Dentre as várias propriedades analisadas, são citadas as conclusões obtidas para temperatura normal de ebulição, parâmetros críticos, pressão de saturação e entalpia de vaporização:

- ✓ Quanto à temperatura normal de ebulição o método proposto por Yuan *et al.* (2005) e o método proposto por Reid *et al.* (1987). Os autores concluíram que os dois métodos superestimam a temperatura normal de ebulição para ésteres metílicos e que métodos preditivos não devem ser utilizados caso haja valores experimentais disponíveis.
- ✓ An *et al.* (2013) estimaram temperatura, pressão e volume críticos através dos métodos de Ambrose *et al.* (1980), Joback-Reid. Nestes dois métodos a estimação da temperatura crítica é dependente da temperatura normal de ebulição. Sendo assim, a temperatura crítica também foi avaliada pelo método de Fedors, disponível em Reid *et al.* (1987) em que a temperatura crítica independe da temperatura normal de ebulição. Segundo os autores, o método de Ambrose apresentou os menores desvios em relação aos dados disponíveis no banco de dados DIPPR para pressão crítica e temperatura crítica e o método de Reid apresentou os menores desvios para o volume crítico. Contudo, esta conclusão não é válida de forma geral tendo em vista que os valores do banco de dados também são preditos.
- ✓ Quanto à pressão de saturação foram testados os métodos de Lee-Kesler e o método de Ambrose-Walton disponíveis em Reid *et al.* (1987), ambos os métodos dependentes da temperatura e pressão críticas e fator acêntrico. Os autores concluem que ambos os métodos podem predizer bem a pressão de saturação desde que o fator acêntrico para ésteres estejam próximos da unidade.
- ✓ No trabalho de An *et al.* (2013), a entalpia de vaporização dos ésteres metílicos foi avaliada utilizando uma equação proposta por Pitzer (REID *et al.*, 1987) utilizada para temperaturas reduzidas entre 0,6 e 1, dependente somente

da temperatura crítica. Utilizaram também o método de Fish-Lielmezs disponível na mesma referência e que depende intrinsecamente da entalpia de vaporização na temperatura normal de ebulição e da própria temperatura normal de ebulição. Para avaliar a entalpia de vaporização à temperatura normal de ebulição foram avaliados diversos métodos como os métodos de Giacalone, Reidel, Chen e Vetere (REID *et al.*, 1987) que são dependentes das temperaturas crítica e normal de ebulição e pressão crítica.

- ✓ Entre estes métodos de avaliação da entalpia de vaporização à temperatura normal de ebulição, os autores selecionaram o método de Chen dentre os métodos similares, obtendo um erro de 1% sobre os dados do DIPPR. Contudo, consultando o banco de dados pode-se notar que tal variável é predita. Dentre os métodos avaliados para predição da entalpia de vaporização os autores selecionaram o método de Pitzer obtendo cerca de 8% de erro, comparando com valores preditos do banco de dados.

No trabalho de An *et al.* (2013), outras variáveis foram avaliadas tais como tensão superficial, coeficiente de difusão gasoso e viscosidade. Este trabalho mostrou que a modelagem de propriedades de ésteres está intimamente ligada à estimação dos parâmetros base que são temperatura, pressão e volume críticos e fator acêntrico além da temperatura normal de ebulição. Além disso, mostrou que o uso de banco de dados para avaliação deve ser usado com cautela tendo em vista que a natureza de muitos dados disponíveis é predita.

Outros trabalhos que tratam de estimação de propriedades, principalmente de ésteres, são: Yuan *et al.*, (2003; 2005); Su-yung, (2011) e Ceriani *et al.* (2009; 2013). São trabalhos que oferecem um referencial sobre métodos de contribuição de grupos ou métodos empíricos disponíveis, formas de combiná-los e melhor utilizá-los.

Muitos outros trabalhos estão disponíveis na literatura avaliando métodos de predição de propriedades de ésteres ou triglicerídeos. As conclusões de cada trabalho dependem das substâncias analisadas e se os dados comparados são realmente experimentais ou valores preditos de algum banco de dados como NIST ou DIPPR. Nem sempre, nos trabalhos avaliados, ficou evidente quantos dados experimentais foram analisados, quais as substâncias utilizadas e a referência bibliográfica, o que deixa as conclusões dos trabalhos sujeitas a interpretações discrepantes das obtidas pelos autores.

Avaliando os trabalhos citados nesta revisão e o livro de Poling *et al.* (2001), alguns métodos de estimação de propriedades necessárias aos cálculos de equilíbrio químico foram

selecionados para apresentação nesta revisão. A Tabela 2.6 mostra um resumo de todos os métodos revisados.

Tabela 2.6 – Propriedades e referência bibliográfica métodos de estimação avaliados neste trabalho

Propriedade	Método
Temperatura normal de ebulição ( $T_b$ )	JOBACK; REID (1987) – MJR, CONSTANTINOU;GANI (1994) – MCG, MARRERO-MAREJON; PADILLO-FONTDEVILLA (1999) – MMP, MARRERO;GANI (2001) – MMG
Propriedades críticas: Temperatura ( $T_c$ ), Pressão ( $P_c$ ) e Volume ( $V_c$ )	AMBROSE (1980) – MA, MJR, MCG e MMG
Fator acêntrico ( $\omega$ )	PITZER (1955) – RP, KESLER; LEE (1976) – RKL, AMBROSE;WALTON (1989) – RAW, EDMISTER (1958) – RE e HAN; PENG (1993) – RHP
Pressão de saturação ( $P^{vp}$ )	Reidel (POLING <i>et al.</i> , 2001) e RAW
Capacidade calorífica de gases ideais ( $C_{pG}$ )	MJR, RIHANI; DORAISWAMY (1965) – MRD
Capacidade calorífica de líquidos ( $C_{pL}$ )	BONDI (1966), ZONG <i>et al.</i> (2010)
Entalpia de vaporização ( $\Delta H^{vap}$ )	Reidel ( POLING <i>et al.</i> , 2001 ), CHEN (1965), VETERE (1979), Método de Watson (Poling <i>et al.</i> , 2001), MCG
Entalpia de formação do gás no estado padrão ( $H_f^0$ )	MJR, MCG, MMG
Energia de Gibbs do gás no estado padrão ( $G_f^0$ )	MJR, MCG, MMG

#### *Temperatura normal de ebulição ( $T_b$ )*

A temperatura normal de ebulição de um fluido é a temperatura em Kelvin na qual a pressão de vapor é igual à pressão atmosférica. Neste trabalho, são apresentadas as formulações dos métodos de Joback-Reid (MJR), Constantinou-Gani (MCG), Marrero-Padillo (MMP) e Marrero-Gani (MMG).

Um dos primeiros métodos de contribuição de grupos bem sucedidos na estimativa de propriedades críticas foi desenvolvido por Lyndersen (1955). Reavaliando a obtenção de grupos do método de Lyndersen e adicionando outros grupos funcionais, Joback e Reid (1987) desenvolveram seu método (POLING *et al.*, 2001).

Constantinou e Gani (1994) desenvolveram um método avançado de contribuição de grupos baseado nos grupos UNIFAC. Além disso, eles adicionaram as contribuições ditas de



“segunda ordem” que são mais sofisticadas e permitem diferenciar moléculas de isômeros, moléculas que têm os mesmos grupos, localizados em conjunto ou não, estruturas de ressonância, etc (POLING *et al.*, 2001).

Marrero e Gani (2001) propuseram um novo método para a estimação de propriedades de componentes orgânicos puros. A estimação foi realizada em três níveis. No nível primário utilizou-se a contribuição dos grupos mais simples que permitiram descrever uma grande variedade de componentes. Já nos níveis maiores houve o envolvimento de grupos polifuncionais e grupos estruturais que trouxeram maiores informações sobre fragmentos moleculares o que não pode ser descrito pelos grupos de primeira ordem.

As tabelas de contribuição de grupos, segundo o autores, foram desenvolvidas pela regressão de dados de mais de 2000 componentes com um número de carbonos entre 3 e 60, incluindo grandes e complexos componentes policíclicos. Comparando com os métodos de contribuição de grupos desenvolvidos até a data, os autores mostraram em seu trabalho aprimoramento, precisão e aplicabilidade.

O método de Marrero-Marejon e Padillo-Fontdevilla (1999), MMP, contabilizou grupos e ligações enquanto que os demais apenas contabilizaram grupos. Para os métodos de MCG e MMG a formulação apresentada contabiliza apenas as contribuições de primeira ordem.

As equações dos modelos MJR, MCG, MMG e MMP para estimativa de  $T_b$  são representadas pelas Equações 2.58 à 2.61.

- MJR

$$T_b = 198 + \sum_k N_k (T_{b_k}) \quad (2.59)$$

- MCG

$$T_b = 204,359 * \ln(\sum_k N_k T_{b_k}) \quad (2.60)$$

- MMP

$$T_b = M_w^{-0,404} \sum_k N_k T_{b_k} + 156,00 \quad (2.61)$$

- MMG

$$T_b = 222,543 * \ln(\sum_k N_k T_{b_k}) \quad (2.62)$$

nas quais  $T_b$  é a temperatura normal de ebulição,  $N_k$  é o número de grupos  $k$  com contribuição  $T_{bk}$  que é dependente do método utilizado.

### *Propriedades críticas*

Temperatura crítica ( $T_c$ ), pressão crítica ( $P_c$ ) e volume crítico ( $V_c$ ) são constantes de grande interesse para os componentes envolvidos na reação de transesterificação. Tais parâmetros são utilizados em muitas correlações volumétricas, termodinâmicas e de transporte baseadas na teoria dos estados correspondentes para estimar propriedades de gases e líquidos. Determinar experimentalmente estes valores pode ser um desafio, especialmente para componentes de longas cadeias que podem sofrer degradação química em altas temperaturas (POLING *et al.*, 2001).

A seguir são apresentadas as formulações dos métodos de Ambrose - MA, Joback-Reid - MJR, Constantinou-Gani - MCG e Marrero-Gani - MMG.

- MA

$$T_c = T_b \left[ 1 + (1,242 + \sum_k N_k(T_{ck}))^{-1} \right] \quad (2.63)$$

$$P_c = M_w [0,339 + \sum_k N_k(P_{ck})]^{-2} \quad (2.64)$$

$$V_c = 40 + \sum_k N_k(V_{ck}) \quad (2.65)$$

- MJR

$$T_c = T_b \left[ 0,584 + 0,965 \sum_k N_k(T_{ck}) - (\sum_k N_k(T_{ck}))^2 \right]^{-1} \quad (2.66)$$

$$P_c = [0,113 + 0,0032 N_{at} - \sum_k N_k(P_{ck})]^{-2} \quad (2.67)$$

$$V_c = 17,5 + \sum_k N_k(V_{ck}) \quad (2.68)$$

- MCG

$$T_c = 181,28 * \ln(\sum_k N_k T_{ck}) \quad (2.69)$$

$$P_c = [\sum_k N_k P_{ck} + 0,10022]^{-2} + 1,3705 \quad (2.70)$$

$$V_c = (\sum_k N_k V_{ck} - 0,00435) * 1000,0 \quad (2.71)$$

- MMG

$$T_c = 231,239 * \ln(\sum_k N_k T_{ck}) \quad (2.72)$$

$$P_c = [\sum_k N_k P_{c_k} + 0,108998]^{-2} + 5,9827 \quad (2.73)$$

$$V_c = (\sum_k N_k V_{c_k} + 7,95) \quad (2.74)$$

nas quais  $T_{c_k}$ ,  $P_{c_k}$  e  $V_{c_k}$  são as contribuições de cada grupo funcional e que variam numericamente dependendo do método de contribuição de grupos.  $N_{at}$ , na equação da pressão crítica do MJR, indica o número de átomos da molécula.  $T_c$  é dado em Kelvin,  $P_c$  em bar e  $V_c$  em cm<sup>3</sup>/mol.

#### *Fator acêntrico ( $\omega$ )*

Cinco métodos foram selecionados para apresentação, a regra de Pitzer (RP), de Kesler- Lee (RKL), de Ambrose-Walton (RAW), de Edmister (RE) e de Han-Peng (RHP).

Pitzer (1995) apresenta a Equação 2.75 para cálculo de fator acêntrico:

$$Z_c = 0,291 - 0,080\omega \quad (2.75)$$

Segundo Poling *et al.* (2000), a Equação 2.75 pode ser usada para prever o fator acêntrico de substâncias fortemente polares e substâncias associativas. Contudo, tal literatura ressalta que se os parâmetros críticos não foram adequadamente estimados para a substância em questão não há garantia da precisão da propriedade desejada.

Kesler e Lee (1976) desenvolveram uma lista de equações para avaliar propriedades de compostos da indústria petrolífera como o peso molecular, temperatura normal de ebulição, pressão crítica, temperatura crítica e fator acêntrico. Para esta última variável as seguintes correlações foram desenvolvidas (Eq. 2.76 e 2.77). Tais modelos dependem da temperatura de ebulição reduzida ( $T_{br} = T_b/T_c$ ) e do fator de caracterização de Watson ( $K_w$ ).

Para  $T_{br} > 0,8$ :

$$\omega = -7,904 + 0,1352K_w - 0,007465K_w^2 + 8,359T_{br} + \frac{(1,408 - 0,01063K_w)}{T_{br}} \quad \text{Erro!}$$

**Indicador não definido.**(2.76)

Para  $T_{br} < 0,8$ :

$$\omega = \frac{-\ln P_c - 5,92714 + \frac{6,09648}{T_{br}} + 1,28862 \ln T_{br} - 0,169347 T_{br}^6}{15,2518 - \frac{15,687}{T_{br}} - 13,4721 \ln T_{br} + 0,43577 T_{br}^6} \quad (2.77)$$

Sendo o fator de Watson definido como:

$$K_w = \frac{T_b^{\frac{1}{3}}}{SG} \quad (2.78)$$

$SG$  é a densidade relativa (*specific gravity*) e pode ser calculada como (TWU, 1984):

$$SG = 0,843593 - 0,128624(1 - T_{br}) - 3,36159(1 - T_{br})^3 - 13749,5(1 - T_{br})^{12} \quad (2.79)$$

A regra de Ambrose e Walton (1989) é baseada nos estados correspondentes e utiliza dois parâmetros na qual:

$$\omega = - \frac{\ln(P_c/1,01325) + f^{(0)}(T_{br})}{f^{(1)}(T_{br})} \quad (2.80)$$

$$f^{(0)} = \frac{-5,97616\tau + 1,29874\tau^{1,5} - 0,60394\tau^{2,5} - 1,06841\tau^5}{T_r} \quad (2.81)$$

$$f^{(1)} = \frac{-5,03365\tau + 1,11505\tau^{1,5} - 5,41217\tau^{2,5} - 7,46628\tau^5}{T_r} \quad (2.82)$$

$T_r$  representa a temperatura reduzida e  $\tau = 1 - T_r$ .

A Regra de Edmister (RE) é escrita como se segue:

$$\omega = \left[ \frac{3}{7} \left( \frac{T_b/T_c}{1 - T_b/T_c} \right) \log \left( \frac{P_c}{P_{atm}} \right) \right] \quad (2.83)$$

A Regra de Han e Peng (1993) – RHP, é dada como se segue:

$$\omega = 0,004433 [\ln(3,3063 + \sum_k N_k \omega_k)]^{3,651} \quad (2.84)$$

na qual  $N_k$  representa o número de grupos  $k$  e  $\omega_k$  a contribuição de cada grupo.

*Pressão de saturação ( $P^{vp}$ )*

As correlações utilizadas são as de Reidel (POLING *et al.*, 2001) e de Ambrose e Walton (1989) que são baseadas no teorema dos estados correspondentes.

*- Correlação de Riedel*

$$\ln P^{vp} = -35Q - 36\frac{Q}{T} + (42Q + \alpha)\ln T - QT^6 \quad (2.85)$$

na qual

$$Q = 0,0838(3,758 - \sigma) \quad (2.86)$$

$$\sigma = \frac{0,3149\gamma + \ln(P_c/1,01325)}{0,0838\gamma - \ln T_{br}} \quad (2.87)$$

$$\gamma = -35 + \frac{36}{T_{br}} + 42\ln T_{br} - T_{br}^6 \quad (2.88)$$

*- Correlação de Ambrose-Walton*

$$\ln\left(\frac{P^{vp}}{P_c}\right) = f^{(0)} + \omega f^{(1)} + \omega^2 f^{(2)} \quad (2.89)$$

$$f^{(2)} = \frac{-0,64771\tau + 2,41539\tau^{1,5} - 4,26979\tau^{2,5} + 3,25259\tau^5}{T_r} \quad (2.90)$$

As funções  $f^{(0)}$ ,  $f^{(1)}$  são as mesmas descritas para a RAW. A pressão de vapor é calculada em bar e as temperaturas utilizadas são absolutas.

*Capacidade calorífica de gases ( $C_{pG}$ )*

A influência da temperatura no valor da constante de equilíbrio depende de  $C_{pG}$ , contudo, para muitas substâncias orgânicas dados experimentais não estão definidos. Para obtenção destas grandezas, uma alternativa é utilizar métodos de contribuição de grupos como, por exemplo, os de Joback e Reid (1987) – MJR e o método de Rihani e Doraiswami (1965) - MRD.

Para a escolha do melhor método, na ausência de dados experimentais para gases, uma alternativa válida mostrada por Anand *et al.* (2011), é o uso das equações que estimam a capacidade calorífica em gases acopladas a uma equação de predição de capacidade calorífica de líquidos,  $C_{pL}$ . Uma equação que pode ser utilizada é a equação citada em Bondi (1966).

- MJR

$$C_{pG}(T) = \{\sum_k N_k C_{PAK} - 37,93\} + \{\sum_k N_k C_{PBK} + 0,21\}T + \{\sum_k N_k C_{PCK} - 3,91 * 10^{-4}T^2 + kNkCPDK + 2,06 * 10^{-7}T^3\} \quad (2.91)$$

- MRD

$$C_{pG}(T) = (\sum_k N_k C_{PAK}) + (\sum_k N_k C_{PBK})T + (\sum_k N_k C_{PCK})T^2 + (\sum_k N_k C_{PDK})T^3 \quad (2.92)$$

- Método de Bondi

$$\frac{C_{pL}(T) - C_{pG}(T)}{R} = 1,45 + 0,45(1 - T_r)^{-1} + 0,25\omega \left[ 17,11 + 25,2(1 - T_r)^{1/3}T_r + 1,7421 - T_r - 1 \right] \quad (2.93)$$

O MJR estima  $C_{pG}$  em  $J.mol^{-1}K^{-1}$  e o MRD em  $cal.mol^{-1}K^{-1}$ .  $C_{PAK}$ ,  $C_{PBK}$ ,  $C_{PCK}$  e  $C_{PDK}$  representam a contribuições dos grupos de cada método.

A equação de Zong *et al.* (2010) permite a estimacão da capacidade calorífica de triglicerídeos líquidos. Neste método, a molécula de triglicerídeos é identificada por quatro fragmentos (1 fragmento de glicerol e outros três correspondentes aos radicais ácidos) na qual cada fragmento tem sua contribuição  $A_0$  e  $A_1$  para o valor da capacidade calorífica. A Figura 2.5 mostra um exemplo de triglicerídeo organizado em termos do método de Zong e a Equação 2.94 mostra a equação deste método para estimacão da capacidade calorífica.

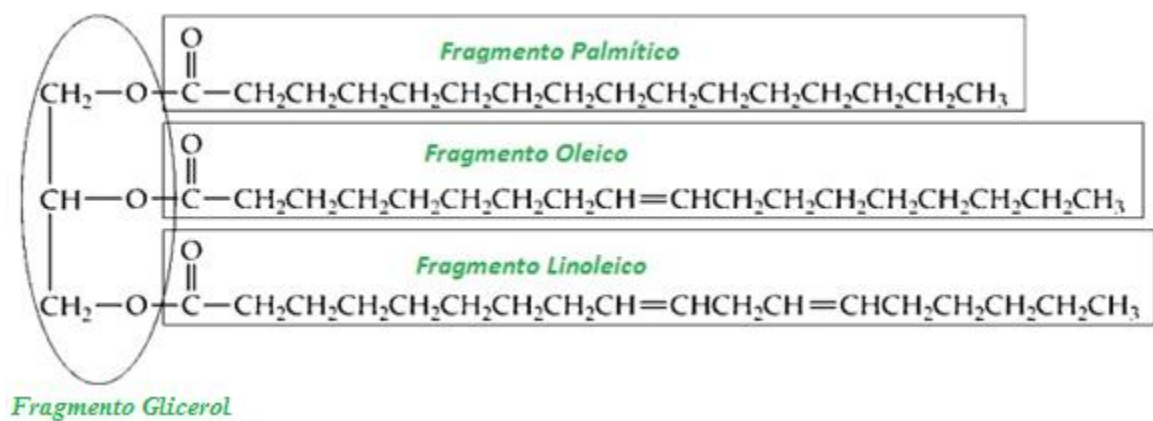


Figura 2.6 – Exemplo de triglicerídeo misto analisado pelo método de Zong.

$$C_{pL} = \sum_k N_k (A_0 + A_1 T)_k \quad (2.94)$$

*Entalpia de vaporização ( $\Delta H^{vap}$ )*

Em certos cálculos termodinâmicos faz-se necessário o conhecimento da temperatura de entalpia de vaporização em temperaturas específicas. Em muitos dos casos, na temperatura padrão de 298 K. Na literatura, reportam-se várias equações para o cálculo à temperatura de ebulição, como, por exemplo, as equações de Reidel (POLING *et al.*, 1954), Chen (1965) e Vetere (1979) ambas baseadas no teorema dos estados correspondentes. Uma alternativa para conhecer a entalpia de vaporização à 298 K é o uso da equação de Watson (POLING *et al.*, 2001).

O método de contribuição de grupos MCG oferece grupos funcionais para estimação desta propriedade já à 298 K.

*- Método de Reidel*

$$\Delta H_b^{vap} = 1,093RT_c T_{br} \frac{\ln P_c - 1,013}{0,93 - T_{br}} \quad (2.95)$$

*- Método de Chen*

$$\Delta H_b^{vap} = RT_c T_{br} \frac{3,978T_{br} - 3,958 + 1,555 \ln P_c}{1,07 - T_{br}} \quad (2.96)$$

*- Método de Vetere*

$$\Delta H_b^{vap} = RT_b \frac{(1 - T_{br})^{0,38} (\ln P_c - 0,513 + 0,5066 / (P_c T_{br}^2))}{1 - T_{br} + (1 - (1 - T_{br})^{0,38}) \ln T_{br}} \quad (2.97)$$

*- Método de Watson*

$$\Delta H_2^{vap} = \Delta H_1^{vap} \left( \frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^{0,38} \quad (2.98)$$

*- Método de Constantinou e Gani*

$$\Delta H_{298 K}^{vap} = 6,829 + \sum_k N_k h_k \quad (2.99)$$

sendo  $h_k$  a contribuição de cada grupo funcional. No método MCG a entalpia de vaporização calculada está em  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

*Entalpia e energia de Gibbs de formação de gás no estado padrão ( $H_f^0$  e  $G_f^0$ )*

As equações dos métodos para estimação destas propriedades são apresentadas abaixo:

- MJR

$$H_f^0 = 68,29 + \sum_k N_k (H_{f_k}) \quad (2.100)$$

$$G_f^0 = 53,88 + \sum_k N_k (G_{f_k}) \quad (2.101)$$

- MCG

$$H_f^0 = 10,835 + \left( \sum_k N_k H_{f_k} \right) \quad (2.102)$$

$$G_f^0 = -14,828 + \left( \sum_k N_k G_{f_k} \right) \quad (2.103)$$

- MMG

$$H_f^0 = 5,549 + \left( \sum_k N_k H_{f_k} \right) \quad (2.104)$$

$$G_f^0 = -34,967 + \left( \sum_k N_k G_{f_k} \right) \quad (2.105)$$

Em todas as equações  $H_{f_k}$  e  $G_{f_k}$  são as contribuições de cada grupo funcional, a de  $H_f^0$  e  $G_f^0$  são calculados em kJ/mol para o MCG e MMG e em J/mol para o MJR.



### 3. METODOLOGIA

Para o cálculo do equilíbrio químico faz-se necessário o uso de equações de estado. Neste trabalho, as equações estudadas e implementadas são as equações de estado de Peng-Robinson e CPA-PR pela formulação de Pfohl *et al.* (1999).

Anteriormente aos cálculos de equilíbrio, valores de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  e demais propriedades necessárias aos cálculos de equilíbrio que são  $C_{pG}$ ,  $H_f^0$  e  $G_f^0$  foram estimadas. Estas variáveis de interesse se relacionam, dentro dos métodos de estimação de propriedades selecionados, que são os expostos na Tabela 2.6, com variáveis auxiliares que também foram estimadas neste trabalho que são  $T_b$ ,  $V_c$ ,  $\Delta H^{vap}$  e  $C_{pL}$ .

Para validar os valores das propriedades preditas, as substâncias analisadas foram os principais triglicerídeos simples, formados por três radicais orgânicos idênticos, que foram os apresentados na Tabela 1.1: tripalmitina (TP), triestearina (TE), trioleína (TO), trilinoleína (TL) e trilinolenina (TLL). Os principais ésteres metílicos e etílicos provenientes destes ésteres metil palmitato – MP, metil estearato – ME, metil oleato – MO, metil linoleato – ML, metil linolenato – MLL; etil palmitato – EP, etil estearato – EE, etil oleato – EO, etil linoleato – EL, etil linolenato – ELL também foram estudados. A análise a molécula de glicerol também foi realizada, diglicerídeos e monoglicerídeos não foram incluídos devido aos raros dados obtidos na literatura.

Os métodos de estimação de propriedades apresentados na Tabela 2.6 para triglicerídeos, ésteres metílicos e etílicos e glicerol foram implementados em planilhas de Excel 2007. Para o uso de métodos de contribuição de grupos, as moléculas foram desenhadas, os grupos funcionais foram identificados e quantificados.

Quanto às propriedades apresentadas na Tabela 2.6, os valores estimados de temperatura normal de ebulição e a energia de Gibbs foram comparados diretamente aos valores experimentais obtidos na literatura disponível. Quanto às outras propriedades, cálculos auxiliares foram necessários para comparação com os dados experimentais. Todas as comparações entre valores preditos e experimentais obtidos na literatura foram feitas em termos do desvio médio relativo apresentado na Equação 3.1.

$$DMR = 100\% * \sum_{i=1}^n \left| \frac{var_{exp} - var_{calc}}{var_{exp}} \right| \quad (3.1)$$

Na Equação 3.1, *var* representa a variável analisada, *exp* representa o valor experimental, *calc* representa o valor estimado.

### 3.1. VALIDAÇÃO DE PARÂMETROS CRÍTICOS E FATOR ACÊNTRICO

Para validação dos parâmetros críticos (*T* e *P*) e fatores acêntricos estimados, foram utilizadas duas estratégias: uma para avaliação de propriedades de substâncias puras e outra para a avaliação de propriedades de misturas a altas pressões.

A primeira consistiu em regredir dados experimentais de pressão de saturação ( $P^{vp}$ ) e densidade de líquidos ( $\rho^{liq}$ ) visando correlacionar a equação de estado de Peng-Robinson. O *software* utilizado para a regressão foi o PE (*Phase Equilibria*) (PFOHL *et al.*, 2000). A função objetivo minimizada é representada pela Equação 3.2, a qual soma os desvios médios relativos (DMR) na densidade e na pressão de saturação. Os valores estimados de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  foram comparados aos valores estimados.

$$F_{obj} = 100\% \left[ \sum_{i=1}^{Np} \left( \frac{\rho_{exp}^{liq} - \rho_{calc}^{liq}}{\rho_{exp}^{liq}} \right) + \sum_{i=1}^{Np} \left( \frac{P_{exp}^{vp} - P_{calc}^{vp}}{P_{exp}^{vp}} \right) \right] \quad (3.2)$$

Os dados experimentais de pressão de saturação e densidade de líquidos são apresentados na Tabela 3.1. Nos trabalhos citados, a incerteza na medida de densidade é menor que 1% e na medida de pressão de saturação é menor que 10%.

O fator acêntrico obtido pela regra de Pitzer (RP) depende do valor do fator de compressibilidade crítico ( $Z_c$ ), como mostrado na Equação 2.75. Adotando o valor de  $Z_c$  fixado para a equação de Peng-Robinson que é de 0,3074 (SMITH *et al.*, 2000) e utilizando os valores de  $T_c$  e  $P_c$  regredidos para a equação de Peng-Robinson, foi possível obter o  $V_c$  ajustado e este valor foi comparado aos valores estimados de  $V_c$  para escolha do melhor método de estimação desta propriedade. Com os melhores parâmetros estimados de  $V_c$ , pôde ser feita a estimação do fator acêntrico pela regra de Pitzer - RP:

A segunda estratégia consistiu em combinar os valores estimados de  $T_c$ ,  $P_c$  para inclusão nas regras de estimação do fator acêntrico, exceto para a regra de Han e Peng (RHP) em que a estimação do fator acêntrico é feita por contribuição de grupos e estes não dependem de  $T_c$  e  $P_c$ ). A partir do conjunto  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  as moléculas de interesse foram correlacionadas em misturas binárias em ELV a altas pressões com moléculas associativas

(alcoóis) e não-associativas (dióxido de carbono) utilizando a equação de Peng-Robinson com regra de mistura clássica de van der Waals com 1 parâmetro de interação binária,  $k_{ij}$ . A molécula não-associativa escolhida foi o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), por ser o co-solvente mais utilizado na reação de transesterificação.

Nesses cálculos de ELV foram resolvidos problemas de ponto de bolha em  $P$  utilizando configuração simétrica. A rotina para cálculo do ponto de bolha foi implementada em Maple® e detalhes de implementação são apresentados na subseção 3.6. O parâmetro de interação binária foi regredido de acordo com a função objetivo expressão pela Equação 3.3. A função objetivo representa a soma do desvio médio relativo na fração molar da fase gasosa e fração molar na pressão de equilíbrio.

$$F_{obj} = 100\% \left[ \sum_{i=1}^n \left( \frac{y_i^{exp} - y_i^{calc}}{y_i^{exp}} \right) + \sum_{i=1}^n \left( \frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \right) \right] \quad (3.3)$$

Nos cálculos de ELV dois componentes foram selecionados: o metil oleato (MO) para representar os ésteres em misturas e a trioléina (TO) para representar os triglicerídeos em mistura. Avaliando as combinações de parâmetros para sistemas contendo estas moléculas em um sistema com álcool e outro com dióxido de carbono analisou-se a melhor combinação de parâmetros para representar ésteres metílicos, etílicos e triglicerídeos em misturas. Após a escolha desta melhor combinação, o ELV de substâncias similares (outros ésteres e outros triglicerídeos) foi calculado utilizando esta combinação e os resultados foram comparados ao ELV do componente pivô visando analisar a generalização do resultado obtido.

Combinações de parâmetros para representar glicerol em ELV's binários contendo moléculas associativas (álcool) e não-associativas (dióxido de carbono) também foram avaliados.

A Tabela 3.2 apresenta os ELV's avaliados utilizando combinação de parâmetros de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$ , as respectivas referências bibliográficas, o número de pontos experimentais ( $N_p$ ) e o intervalo de pontos avaliados. Nas referências citadas, a incerteza na medida de temperatura é de no máximo  $\pm 1$  K,  $\pm 1$  bar na pressão e 5% nas frações molares.

Para validação dos parâmetros obtidos pela melhor combinação de métodos de estimação, foi calculado o ELV para sistemas similares aos avaliados presentes na Tabela 3.2. Esses novos sistemas são apresentados na Tabela 3.3 e as incertezas associadas à temperatura, pressão e frações molares são idênticas àquelas apresentadas na Tabela 3.2.

Escolhida a melhor combinação de parâmetros que representam as moléculas em misturas utilizando a equação de Peng-Robinson, esta mesma combinação de parâmetros foi utilizada para representar os componentes de interesse em cálculos de ponto de bolha utilizando a equação de estado CPA-PR com o objetivo de avaliar o efeito da inclusão do termo de associação.

Tabela 3.1 - Dados experimentais de pressão de saturação ( $P^{vp}$ ) e densidade ( $\rho^{liq}$ ) utilizados para regressão de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  junto à equação de Peng-Robinson

Subst.	$P^{vp}$			$\rho^{liq}$		
	$N_p$	Intervalo em T [K]	Referência	$N_p$	Intervalo em T [K]	Referência
TP	11	506-572	PERRY <i>et al.</i> , 1949	18	337-573	BOELHOUWER, 1950; PHILLIPS ; MATTAMAL, 1978; DIPPR;
TE	14	521-587	PERRY <i>et al.</i> , 1949	15	371-475	PHILLIPS ; MATTAMAL, 1978; DIPPR;
TO	5	313-512	WEBER <i>et al.</i> ,1999; DIPPR, 2013;	17	283-373	EXARCOS <i>et al.</i> , 1995; JANDACEK ; WEBB, 1978; ACOSTA <i>et al.</i> , 1996; EDULJEE ; BOYES, 1980; DIPPR;
MP	20	378-506	ROSE ; SUPINA, 1961; SCOTT <i>et al.</i> , 1952	12	308-363	PRATAS <i>et al.</i> , 2010
ME	23	398-513	ROSE ; SUPINA, 1961; SCOTT <i>et al.</i> , 1952	11	313-363	PRATAS <i>et al.</i> , 2010
MO	11	401-458	SCOTT <i>et al.</i> , 1952	15	283-353	PRATAS <i>et al.</i> , 2010
ML	11	391-459	SCOTT <i>et al.</i> , 1952	18	278-363	PRATAS <i>et al.</i> ,2010
MLL	9	394-459	SCOTT <i>et al.</i> , 1952	18	278-363	PRATAS <i>et al.</i> ,2011a
EP	12	298-466	OMAR ; DAVIES, 1984; SHIGLEY <i>et al.</i> , 1955; SILVA <i>et al.</i> , 2011	13	303-363	PRATAS <i>et al.</i> , 2010
EE	7	490-534	SILVA <i>et al.</i> , 2011	11	313-363	PRATAS <i>et al.</i> , 2010
EO	7	486-536	SILVA <i>et al.</i> , 2011	18	278-363	PRATAS <i>et al.</i> , 2010
EL	13	446-537	MCCUTCHEON, 1938; SILVA <i>et al.</i> , 2011	18	278-363	PRATAS <i>et al.</i> , 2010
ELL	6	447-491	MCCUTCHEON, 1940	20	278-363	PRATAS <i>et al.</i> , 2011a
GLI	20	298-561	SOUJANYA <i>et al.</i> , 2010; DIPPR;	15	273-473	PERRY; GREEN, 1999; MEDINA-GONZALEZ <i>et al.</i> ,2013

Os parâmetros necessários para uso da equação CPA-PR foram regredidos no *software* PE, no caso das moléculas associativas (metanol, etanol e glicerol). As moléculas não associativas (triglicerídeos e ésteres) não tiveram seus parâmetros regredidos e os valores de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  foram adotados como os que melhores representaram estas moléculas nos cálculos de ELV utilizando a equação de Peng-Robinson, tendo em vista que a equação CPA-PR reduz-se à equação de Peng-Robinson quando a molécula não apresenta associação. Os algoritmos para cálculo de ponto de bolha foram implementados em Maple<sup>®</sup>.

Tabela 3.2 – Temperatura, intervalo de pressão, número de ponto ( $N_p$ ) e misturas binárias avaliadas em ELV com várias combinação de parâmetros  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$

Mistura (1)-(2)	$T$ [K]	Intervalo $P$ [bar]	$N_p$	Referência
Metanol – Trioleína	473	29-40	4	GLISIC <i>et al.</i> , 2007
	483	31-45	4	
	493	40-49	4	
	503	30-56	4	
Metanol – Metil Oleato	523	24-78	5	FANG <i>et al.</i> , 2008
	548	46-95	5	
	573	60-115	5	
Metanol – Glicerol	493	30-51	6	SHIMOYAMA <i>et al.</i> , 2009
	523	46-71	6	
	543	54-96	6	
	573	69-110	6	
Dióxido de carbono- MO	313,15	72-119	9	INOMATA <i>et al.</i> , 1999
	323,15	79-148	5	
	333,15	87-157	6	
	343,15	89-200	9	
Dióxido de carbono- TO	314,4	94-292	5	FERNANDEZ-RONCO <i>et al.</i> , 2010
	325,9	115-305	7	
Dióxido de carbono – Glicerol	313,15	100-350	7	MEDINA-GONZALEZ <i>et al.</i> , 2013
	353,15	100-350	7	

Tabela 3.3 - Temperatura, intervalo de pressão, número de ponto ( $N_p$ ) e misturas binárias avaliadas em ELV com a combinação selecionada de parâmetros  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$

Mistura (1)-(2)	$T$ [K]	Intervalo $P$ [bar]	$N_p$	Referência
Etanol – Etil laurato	493	23-37	6	SHIMOYAMA <i>et al.</i> , 2008
	523	22-59	6	
	543	25-71	6	
Etanol – Etil miristato	493	21-38	6	SHIMOYAMA <i>et al.</i> , 2008
	523	23-58	6	
	543	26-69	6	
Etanol – GLI	493	23-34	6	SHIMOYAMA <i>et al.</i> , 2009
	523	25-53	6	
	543	31-66	6	
	573	47-88	6	
Dióxido de carbono – Metil Palmitato (MP)	313,15	10-111	6	INOMATA <i>et al.</i> , 1999
	323,15	21-135	4	
	333,15	25-160	5	
	343,15	19-183	4	
Dióxido de carbono – Metil Estearato (ME)	313,15	90-134	7	INOMATA <i>et al.</i> , 1999
	323,15	81-163	6	
	333,15	90-179	5	
	343,15	128-204	6	
Dioxido de carbono – Etil Estearato (EE)	313,15	28-132	9	BHARATH <i>et al.</i> 1989
	323,15	27-159	13	
	333,15	14-183	15	
Dióxido de carbono – Etil Oleato (EO)	313,15	30-125	10	BHARATH <i>et al.</i> 1989
	323,15	20-160	14	
	333,15	114-186	16	
Dióxido de carbono – Etil Linoleato (EL)	313,15	20-121	8	BHARATH <i>et al.</i> 1989
	323,15	20-153	13	
	333,15	20-170	13	
Dióxido de carbono – Tristearina (TE)	333	200-500	5	WEBER <i>et al.</i> , 1999
	353	200-500	4	
Dióxido de carbono – Tripalmitina (TP)	333	200-500	4	WEBER <i>et al.</i> , 1999
	353	200-500	5	

### 3.2. VALIDAÇÃO DA CAPACIDADE CALORÍFICA DO GÁS IDEAL

Dados de capacidade calorífica do gás ideal são escassos na literatura para triglicerídeos, ésteres e glicerol. Contudo, alguns dados de capacidade calorífica de líquidos estão disponíveis. Sendo assim, uma estratégia para avaliação de valores preditos de capacidade calorífica de gases utilizando as equações de Joback-Reid (MJR) e Rihani-Doraiswamy (MRD) é pelo acoplamento dos valores preditos por estas equações à equação de Bondi que estima capacidade calorífica de líquidos a partir de valores de capacidade calorífica de gases ou vice-versa.

### 3.3. VALIDAÇÃO DA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

Para validação dos valores de entalpia de formação dos compostos de interesse (triglicerídeos, ésteres e glicerol) como gases ideais no estado padrão, a entalpia de vaporização dos compostos à temperatura padrão de 298 K foi estimada. Tal estimativa foi necessária porque na literatura estão disponíveis apenas dados de entalpia de combustão total no estado padrão para os componentes avaliados e parte das substâncias estudadas está líquida no estado padrão.

Conhecida a entalpia de combustão total de um composto no estado padrão, pode-se inferir sua entalpia de formação, através do balanço energético (entalpia de formação do dióxido de carbono e água) e razões estequiométricas. Para um composto orgânico X qualquer:



A entalpia de combustão ( $H_c$ ) é dada pela diferença entre a entalpia de formação dos produtos ( $H_{produtos}$ ) e entalpia de formação dos reagentes ( $H_{reagentes}$ ):

$$H_c = H_{produtos} - H_{reagentes} \quad (3.5)$$

Então:

$$H_c = (NH_f^0)_{CO_2} + (NH_f^0)_{H_2O} - (NH_f^0)_X \quad (3.6)$$

com  $N$  representando o número de mols de cada componente na reação balanceada. Logo,

$$(H_f^0)_x = \frac{(NH_f^0)_{CO_2} + (NH_f^0)_{H_2O} - H_c}{(N)_x} \quad (3.7)$$

Neste trabalho foram adotados  $(H_f^0)_{CO_2}$  como igual à  $-393,520 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $(H_f^0)_{H_2O}$  igual à  $285,830 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (POLING *et al.*, 2000).

Entalpias de formação de gases  $(H_f^0)_{vap}$  e líquidos  $(H_f^0)_{liq}$  na temperatura padrão estão relacionadas pela Equação 3.8:

$$(H_f^0)_{liq} \approx (H_f^0)_{vap} - \Delta H^{vap}(T_0) \quad (3.8)$$

em que  $\Delta H^{vap}(T_0)$  representa a entalpia de vaporização.

Para as substâncias sólidas no estado padrão, a relação entre a entalpia de combustão na Equação 3.6 calcula as entalpias de formação do sólido. A relação entre entalpia de formação de um sólido  $(H_f^0)_{sol}$  com a entalpia de formação de um líquido  $(H_f^0)_{liq}$  na temperatura padrão se dá como na Equação 3.9.

$$(H_f^0)_{sol} \approx (H_f^0)_{liq} - \Delta H^{fus}(T_0) \quad (3.9)$$

onde  $\Delta H^{fus}(T_0)$  representa a entalpia de fusão.

Valores experimentais de entalpia de fusão foram consultados na literatura para obtenção da entalpia de formação do líquido e consequente entalpia de formação do gás ideal para as substâncias que se encontravam sólidas à temperatura padrão.

Obtidos todos os parâmetros para cálculos de equilíbrio químico pode-se iniciar a avaliação das melhores condições para transesterificação de triglicerídeos simples com álcool supercrítico.

### 3.4.CÁLCULO DO PONTO CRÍTICO DA MISTURA REACIONAL

Antes dos cálculos de equilíbrio químico propriamente dito, foram confeccionadas curvas binodais para diferentes razões molares entre álcool:triglicerídeos. Para representação das moléculas de triglicerídeos, foi utilizada a melhor combinação de parâmetros  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$



obtida nos cálculos de ELV. Os alcoóis avaliados foram apenas metanol, etanol e 1-propanol. Encontrando o ponto crítico de misturas contendo concentração de álcool de ~0 a ~100%, pôde-se construir a curva do local geométrico do ponto crítico (curva crítica) da mistura reacional inicial.

Considerando conversões de 70 e 100% na reação global de transesterificação, a curva do local do ponto crítico de misturas reacionais ao final da reação foi confeccionada para comparação do ponto crítico da mistura reacional inicial (álcool e triglicerídeos) e mistura reacional final (álcool, triglicerídeos, ésteres e glicerol). Para construção dos digramas foram utilizados algoritmos de ponto de bolha e ponto de orvalho, sendo que último algoritmo foi implementado em Maple<sup>®</sup> assim como o primeiro algoritmo (vide subseção 3.6).

### 3.5. CÁLCULOS DE PONTO DE BOLHA

Uma das metodologias empregadas para o cálculo do ELV é utilizar o parâmetro  $K_i$ , definido como a razão entre a fração na fase vapor de um componente da mistura e sua fração na fase líquida na mesma mistura. Nas seções 3.5 e 3.6 as variáveis se apresentam com o sub-índices  $i$  que indica que a propriedade é referente a um dado componente em mistura. Em cálculos de ELV binário  $i$  pode ser 1 ou 2.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.10)$$

Pela configuração simétrica, tem-se:

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \quad (3.11)$$

Com isso, tem-se como objetivo do procedimento a unidade das composições molares da fase vapor, até então desconhecida:

$$\sum_i^N y_i = \sum_i^N x_i K_i \quad (3.12)$$

O fluxograma do algoritmo implementado para cálculo da pressão de bolha para a formulação *phi-phi* utilizado neste trabalho é mostrado na Figura 3.1. Neste algoritmo,  $\chi$

relaciona a estimativa atual de pressão com a estimativa anterior de pressão. A estimativa inicial de pressão foi realizada utilizando a lei de *Raoult* (SMITH *et al.*, 2000) nos pontos em que a temperatura estava abaixo da temperatura crítica do álcool. Quando a temperatura experimental excedia a temperatura crítica do álcool, a estimativa inicial de pressão era a pressão de equilíbrio calculada na temperatura inferior à temperatura em voga. A tolerância para convergência do método foi fixada em  $1 \cdot 10^{-8}$ .

### 3.6. CÁLCULOS DE PONTO DE ORVALHO

O fluxograma do programa criado em Maple® 15 para resolução do problema está explícito na Figura 5. A tolerância para convergência do método foi fixada em  $1 \cdot 10^{-8}$ .

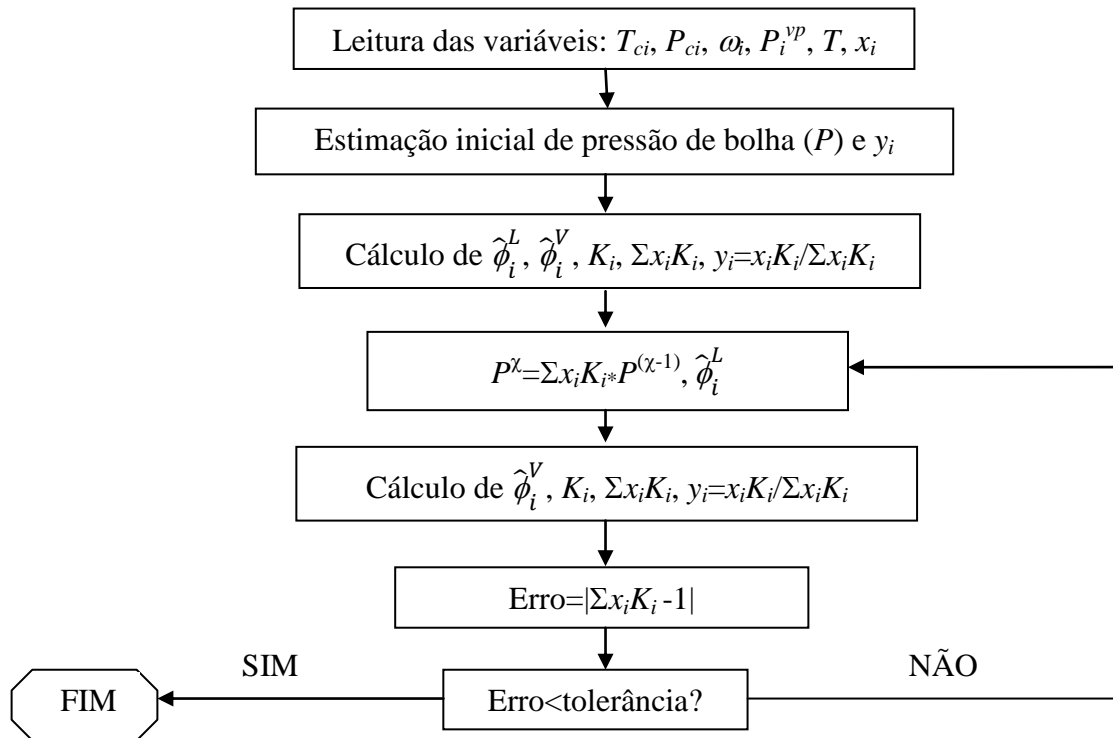


Figura 3.1 - Fluxograma do algoritmo implementado para cálculo do ponto de bolha utilizando a configuração *phi-phi*.

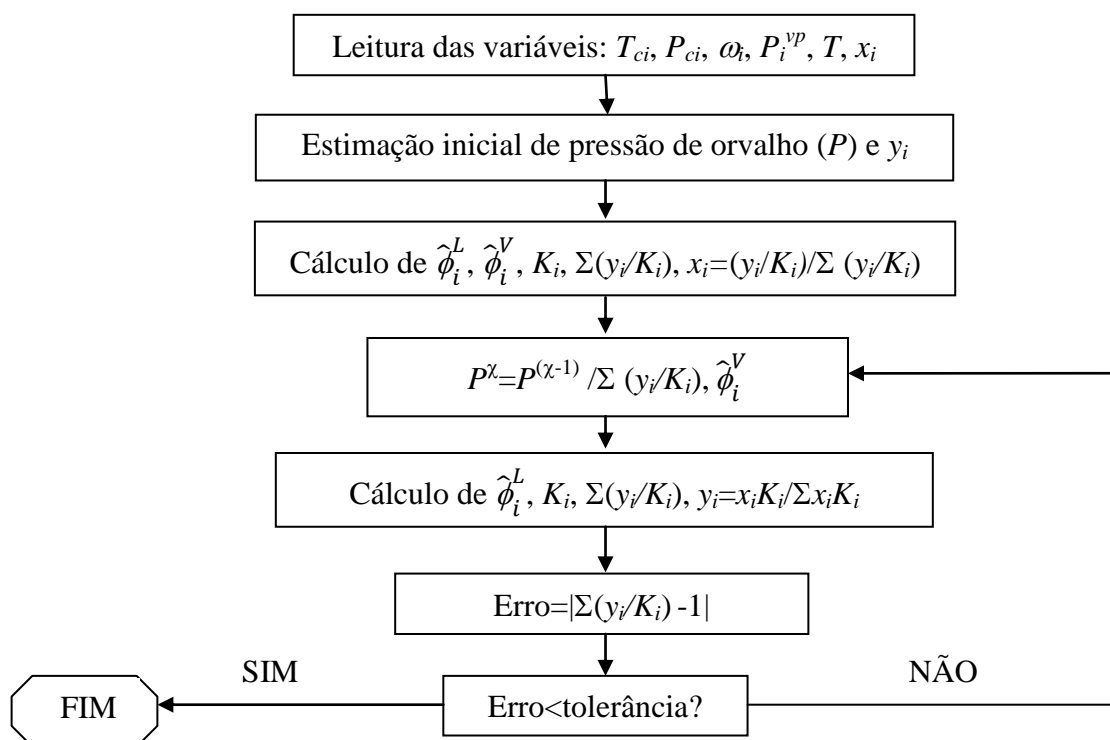


Figura 3.2 - Fluxograma do algoritmo implementado para cálculo do ponto de orvalho utilizando a configuração *phi-phi*.

### 3.7. CÁLCULO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO HOMOGÊNEO

A reação de transesterificação de triglicerídeos simples apresenta-se em três etapas quando se desconsidera os isômeros de monoglicerídeos e diglicerídeos. Desconsiderando-os, a resolução do problema de equilíbrio químico para o conjunto das três reações foi realizada em termos do ajuste do grau de avanço das reações ( $\xi_j$ ). O subíndice  $j$  refere-se a cada reação e neste caso em específico  $j$  varia de 1 a 3. A tabela estequiométrica para a transesterificação de triglicerídeos simples sem a presença de composto inerte é apresentada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Tabela estequiométrica para transesterificação de triglicerídeos simples

Componente	Número de mols ao início da reação	Número de mols consumido na reação	Número de mols ao final da reação
Triglicerídeos	$n_{10}$	$-\xi_1$	$n_{10}-\xi_1$
Álcool	$n_{20}$	$-\xi_1-\xi_2-\xi_3$	$n_{20}-\xi_1-\xi_2-\xi_3$
Diglicerídeo	0	$+\xi_1-\xi_2$	$+\xi_1-\xi_2$
Éster	0	$+\xi_1+\xi_2+\xi_3$	$+\xi_1+\xi_2+\xi_3$
Monoglicerídeo	0	$+\xi_2-\xi_3$	$+\xi_2-\xi_3$
Glicerol	0	$+\xi_3$	$+\xi_3$
SOMA			$n_{10}+n_{20}$

A fração molar de cada componente é dada pela divisão do número de mols ao final da reação pelo número de mols total. Escrevendo as constantes de equilíbrio em termos do produto dos coeficientes de atividade dos componentes das reações, é gerado um sistema não-linear de três equações no qual as incógnitas são os graus de avanço das três reações.

A formulação apresentada na subseção 2.4.1 foi organizada em termos do fluxograma apresentado na Figura 3.5, que é uma representação do método estequiométrico. Nesta Figura, o subscrito *id* representa uma propriedade de solução ideal.

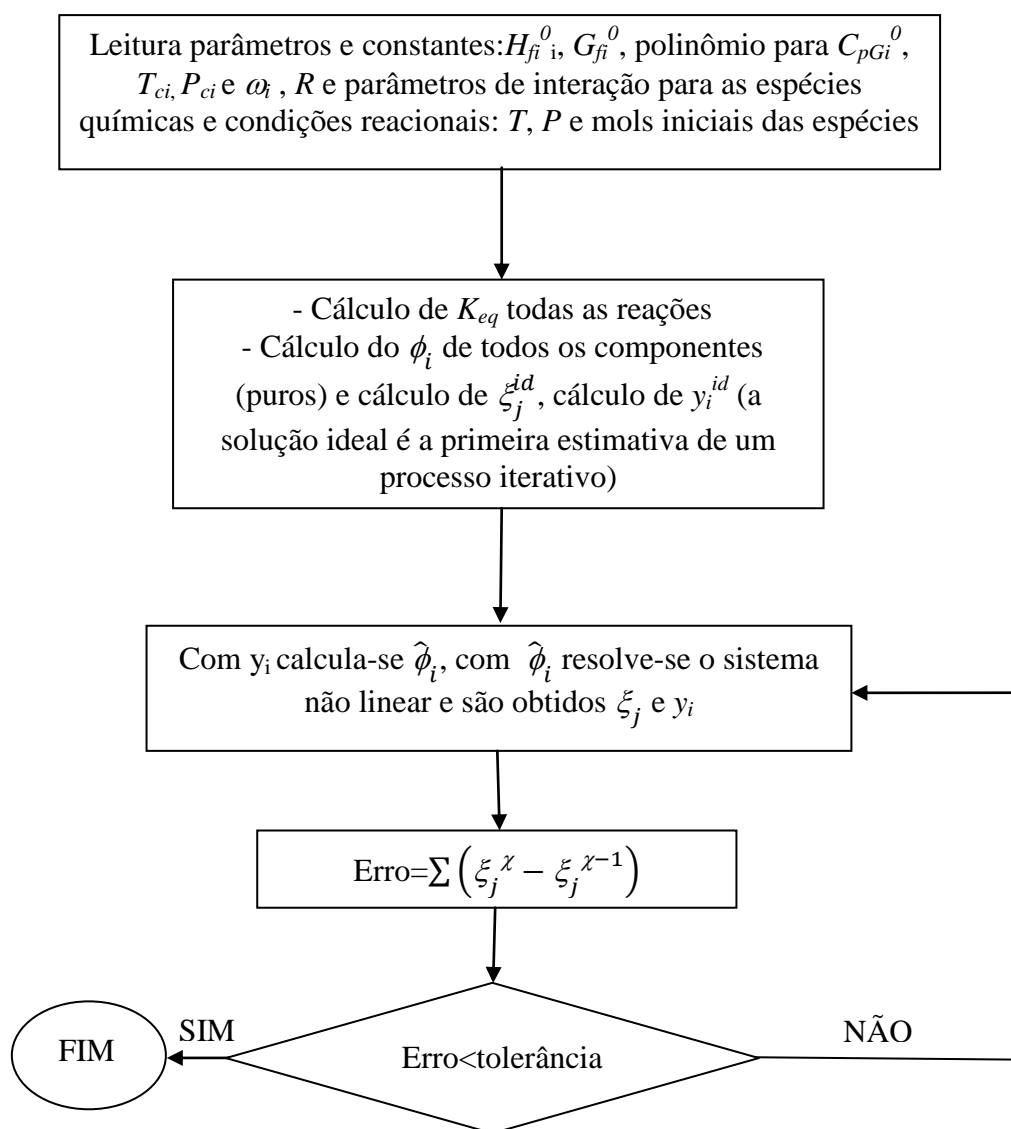


Figura 3.3 - Fluxograma indicativo do algoritmo implementado para cálculo de equilíbrio químico homogêneo

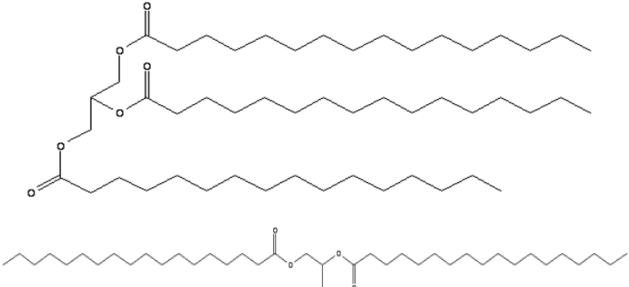
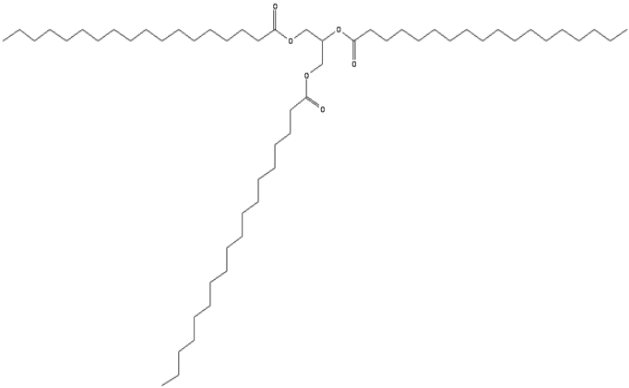
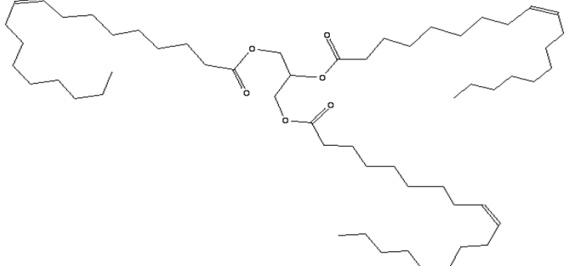
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

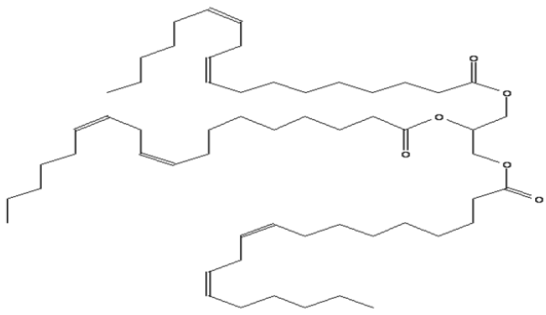
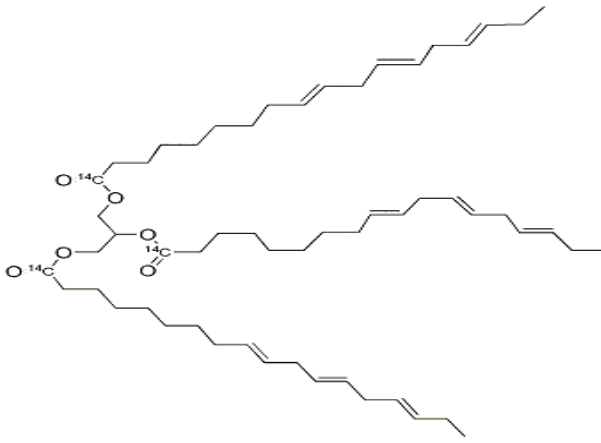
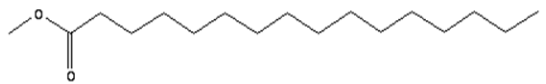
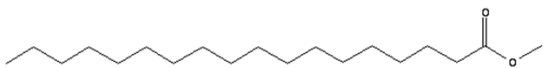
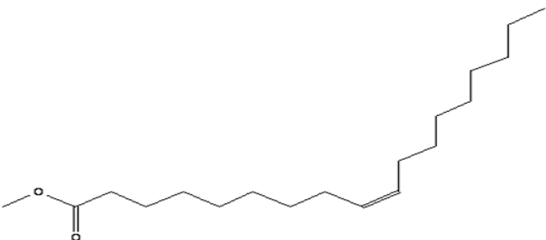
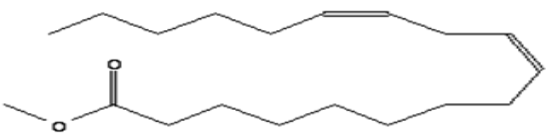
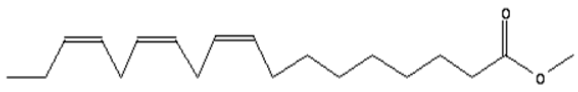
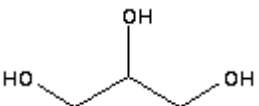
## 4.1. ESTIMAÇÃO DE PROPRIEDADES

Para validação de cada método utilizado foram pesquisados dados na literatura disponível e bancos de dados (DIPPR e NIST). Não foram encontrados dados para todas as substâncias em cada propriedade avaliada, mas os dados obtidos foram suficientes para inferir sobre o melhor método a ser utilizado.

A Tabela 4.1 mostra a fórmula química, o peso molecular e a estrutura molecular dos triglicerídeos e ésteres tipicamente presentes no biodiesel. Estes dados serão utilizados na predição de propriedades físicas destas substâncias. Para os ésteres metílicos, a estrutura é bastante próxima à dos ésteres etílicos, havendo um grupo extra de  $-CH_2-$  ligado ao oxigênio do radical éster com 14 g/mol à mais em relação ao éster metílico correspondente.

Tabela 4.1- Substâncias estudadas e suas respectivas legendas, fórmula química, massas molar ( $M_w$ ) e estrutura química

Substância	Fórmula Química	$M_w$ [g/mol]	Estrutura molecular
Tripalmitina (TP)	$C_{51}H_{98}O_6$	807,32	
Tristearina (TE)	$C_{57}H_{110}O_6$	891,48	
Trioleína (TO)	$C_{57}H_{104}O_6$	885,43	

Trilinoleína (TL)	$C_{57}H_{98}O_6$	879,38	
Trilinolenina (TLL)	$C_{57}H_{92}O_6$	873,34	
Metil Palmitato (MP)	$C_{17}H_{34}O_2$	270,45	
Metil Estearato (ME)	$C_{19}H_{38}O_2$	298,50	
Metil Oleato (MO)	$C_{19}H_{36}O_2$	296,49	
Metil Linoleato (ML)	$C_{19}H_{34}O_2$	294,47	
Metil Linolenato (MLL)	$C_{19}H_{32}O_2$	292,46	
Glicerol (GLI)	$C_3H_8O_3$	92,09	

Fonte: NIST

### 4.1.1. Temperatura Normal de Ebulição

Os valores estimados de temperatura normal de ebulição utilizando os métodos de Joback-Reid (MJR), Constantinou-Gani (MCG), Marrero-Pardillo (MMP) e Marrero-Gani (MMG) para as diversas substâncias (subst.) em estudo são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Temperaturas normais de ebulição ( $T_b$ ) calculadas pelos métodos de Joback-Reid (MJR), Constantinou-Gani (MCG), Marrero-Pardillo (MMP) e Marrero-Gani (MMG).

Subst.	$T_b$ [K]				Subst.	$T_b$ [K]			
	MJR	MCG	MMP	MMG		MJR	MCG	MMP	MMG
TP	1540,50	806,67	1073,31	825,51	ML	700,66	603,65	646,10	611,06
TE	1677,78	827,41	1131,75	847,72	MLL	704,82	603,63	647,82	612,92
TO	1690,26	827,40	1135,12	849,66	EP	669,46	593,61	624,02	596,64
TL	1702,74	827,38	1138,55	851,58	EE	715,22	613,28	654,66	617,41
TLL	1715,22	827,36	1141,99	853,48	EO	719,38	613,27	656,32	619,23
MP	646,58	583,02	611,51	585,48	EL	723,54	613,25	657,99	621,03
ME	692,34	603,68	642,69	607,27	ELL	727,70	613,23	606,12	622,82
MO	696,50	603,67	644,39	609,17	GLI	544,14	509,41	644,39	520,17

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4.2, nota-se que o MJR apresenta as estimativas mais discrepantes em relação ao conjunto de métodos avaliados. Os triglicerídeos apresentam temperaturas normais de ebulição extremamente superiores aos ésteres e glicerol. A Tabela 4.3 compara os valores estimados com alguns valores obtidos na literatura disponível.

Considerando que o nível de confiança das medidas experimentais é de  $\pm 19$  K (Santander *et al.*, 2012), pode-se dizer que a incerteza da medida está em torno de 10% para as substâncias estudadas.

Avaliando os desvios apresentados na Tabela 4.3, nota-se que os métodos de Constantinou-Gani (MCG) e Marrero-Gani (MMG) apresentam previsões bastante próximas para as substâncias avaliadas. Tendo como base a incerteza na medida, pode-se notar que os métodos MMP, MCG e MMP oferecem boas estimativas para a temperatura normal de ebulição de ésteres metílicos e etílicos.

Neste trabalho, em cálculos posteriores, a temperatura normal de ebulição será calculada utilizando o MMG.

Tabela 4.3 – Temperaturas normais de ebulição experimentais obtidas na literatura e desvio obtido pelos métodos de contribuição de grupos avaliados

Subst.	$T_b$ [K]	Referência	DMR [%]			
			MJR	MCG	MMP	MMG
TP	690,02	GOODRUM e	123,25	16,91	55,55	19,64
TE	682,65	GELLER, 2002	145,77	20,21	65,79	23,18
TO	689,36		144,17	20,00	63,98	22,74
MP	611	GRABOSKI e	5,82	4,58	0,08	4,18
ME	625	MCCORMICK, 1998	10,77	3,41	2,83	2,84
MO	622		11,98	2,95	3,60	2,06
ML	639		9,65	5,53	1,11	4,37
EL	595,16	SANTANDER <i>et al.</i> ,	21,57	3,04	10,56	4,35
EO	608,36	2012	18,25	0,81	10,88	1,79
EP	585,83		14,28	1,33	6,52	1,85
GLI	563,15	PERRY e GREEN, 1999	3,38	9,54	4,33	7,63
Média geral			46,26	8,03	20,20	8,60

A Figura 4.1 apresenta uma comparação entre os valores calculados para a temperatura normal de ebulição e experimentais utilizando os três métodos. A linha reta mostrada na Figura 4.1 é a reta bissetriz do primeiro quadrante (experimental=estimado).

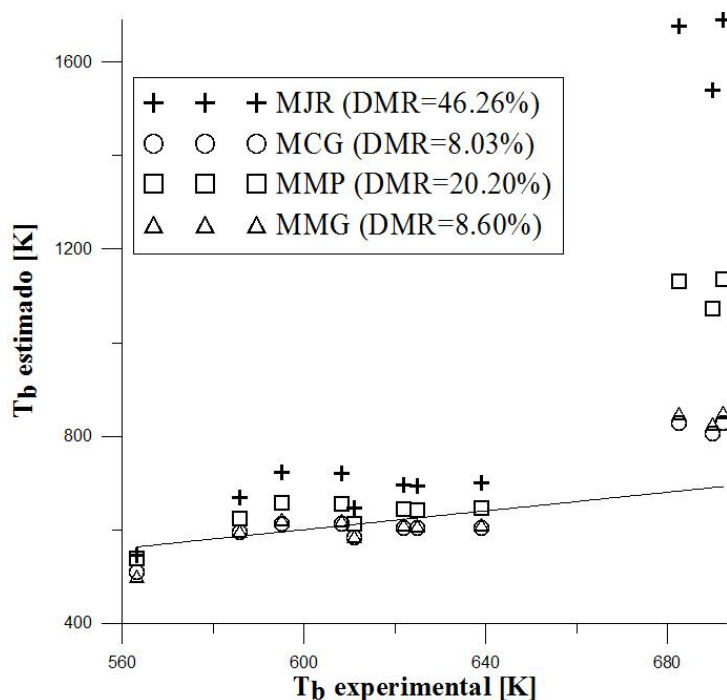


Figura 4.1– Visão geral dos ajustes obtidos para as temperaturas normais de ebulição



### 4.1.2. Parâmetros Críticos e Fator Acêntrico

Os valores calculados para temperatura crítica e pressão crítica são apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.4 – Valores de temperatura crítica calculados por diferentes métodos de contribuição de grupos

Subst.	$T_c$ [K]					Subst.	$T_c$ [K]				
	MA	MJR*	MJR	MCG	MMG		MA	MJR*	MJR	MCG	MMG
TP	898,20	3008,84	1575,55	958,80	1009,48	ML	756,24	875,31	754,12	774,89	789,37
TE	883,13	4487,05	2212,84	976,93	1031,86	MLL	711,71	884,05	757,13	775,86	792,46
TO	915,98	4019,30	1967,48	977,88	1035,11	EP	745,12	835,00	740,40	763,86	772,40
TL	918,89	3665,24	1780,98	978,82	1038,31	EE	759,51	883,43	757,52	781,60	793,26
TLL	922,01	3389,76	1635,10	979,76	1041,47	EO	761,26	890,97	759,54	782,53	796,30
MP	737,26	811,52	731,74	754,28	761,21	EL	763,04	898,87	761,85	783,46	799,30
ME	752,52	858,95	748,96	772,95	783,07	ELL	764,87	907,14	764,45	784,38	802,26
MO	754,36	866,94	751,39	773,92	786,24	GLI	735,56	702,69	657,83	669,08	679,87

Nota: Para os cálculos de temperatura crítica pelo MJR, a primeira coluna (\*) representa o cálculo utilizando  $T_b$  do próprio método MJR e a segunda representa o cálculo utilizando  $T_b$  do MMG.

Analisando a Tabela 4.4, nota-se que para o cálculo do MJR a  $T_b$  utilizada altera significativamente o valor de  $T_c$ , sendo que para os triglicerídeos resultados aparentemente sem significado físico são obtidos para a temperatura crítica. Para a estimativa realizada utilizando  $T_b$  do próprio método MJR, quanto maior a molécula (glicerol < ésteres < triglicerídeos) maior a diferença da propriedade estimada em relação aos outros métodos (MA, MCG e MMG). Comparando-se a  $T_c$  estimada pelo MJR com  $T_b$  de MMG a  $T_c$  dos demais métodos, para todas as substâncias, a  $T_c$  manteve-se numa mesma faixa de valores.

A Tabela 4.5 mostra os valores estimados de pressão crítica por diferentes métodos de contribuição de grupos.

Na Tabela 4.5, nota-se que a pressão predita oscila na ordem crescente para os métodos MJR < MCG < MA < MMG, com exceção para os ésteres polinsaturados.

Os parâmetros regredidos  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  baseados nos dados experimentais de pressão de saturação e densidade de líquidos apresentados na Tabela 3.1 estão dispostos na Tabela 4.6. Não foram obtidos dados de pressão de saturação da TL e nem dados de densidade de líquido e pressão de saturação para a TLL, vide Tabela 3.1; logo, estes parâmetros não foram regredidos para estas moléculas.

Tabela 4.5 – Valores de pressão crítica calculados por diferentes métodos de contribuição de grupos

Subst.	$P_c$ [bar]				Subst.	$P_c$ [bar]			
	MA	MJR	MCG	MMG		MA	MJR	MCG	MMG
TP	5,09	2,70	3,67	7,29	ML	13,07	11,63	11,53	13,37
TE	4,58	2,25	3,28	7,32	MLL	13,34	12,05	11,74	13,54
TO	4,82	2,36	3,34	7,52	EP	13,15	11,56	11,80	13,59
TL	5,07	2,50	3,39	7,25	EE	12,23	10,19	10,51	12,57
TLL	5,35	2,60	3,45	7,36	EO	12,00	10,53	10,69	12,71
MP	13,81	12,36	12,55	14,19	EL	12,47	10,90	10,88	12,87
ME	12,55	10,84	11,12	13,05	ELL	12,72	11,28	11,07	13,01
MO	12,80	11,22	11,32	13,21	GLI	103,78	70,38	53,81	67,84

É importante salientar que os métodos de contribuição de grupos são necessários para estimação destas propriedades ( $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$ ) e que a regressão deve ser utilizada apenas como um direcionamento para valores fisicamente aceitáveis. Os dados de densidade e pressão de saturação são apresentados em intervalos delimitados e que não abarcam a curva binodal na proximidade do ponto crítico da substância pura e nem todas as substâncias envolvidas nas reações possuem dados suficientes para o uso da regressão.

Tabela 4.6 – Valores de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  regredidos para triglicerídeos, ésteres e glicerol a partir de dados de pressão de saturação ( $P^{vp}$ ) e densidade de líquidos ( $\rho^{liq}$ )

Subst	$T_c$	$P_c$	$\omega$	DMR [%]		Subst	$T_c$	$P_c$	$\omega$	DMR [%]	
	[K]	[bar]	[-]	$P^{vp}$	$\rho^{liq}$		[K]	[bar]	[-]	$P^{vp}$	$\rho^{liq}$
TP	996,08	6,61	2,0267	1,54	3,22	ML	806,26	16,00	0,8344	0,68	2,16
TE	1028,41	6,08	1,9220	1,19	3,77	MLL	806,43	16,37	0,8573	0,76	2,43
TO	1023,38	6,35	1,9895	0,29	1,44	EP	756,67	14,96	1,0241	0,79	2,04
TL	-	-	-	-	-	EE	785,22	13,77	1,0046	1,79	2,88
TLL	-	-	-	-	-	EO	805,28	14,44	0,8134	0,38	2,70
MP	766,20	15,88	0,8864	0,21	2,60	EL	800,93	14,53	0,8912	0,25	3,11
ME	793,39	14,80	0,9384	0,67	2,71	ELL	798,39	14,86	0,9167	0,32	2,35
MO	772,87	14,85	1,0673	1,73	2,20	GLI	819,67	75,11	0,7492	0,25	0,72

Pela Tabela 4.6, pode ser notado que o conjunto de parâmetros regredidos  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  para a equação de Peng-Robinson ofereceram bons resultados de densidade e pressão de saturação, estando os desvios médios relativos dentro das incertezas da medida.

O glicerol possui ponto crítico definido,  $T_c=850$  K e  $P_c=75$  bar (NIKITIN *et al.*, 1993) e a regressão apresentou um desvio para a temperatura crítica de 3,56% e 0,15% para a pressão crítica, o que mostra que o ajuste de dados experimentais a uma equação de estado pode ser uma estratégia para inferir sobre o ponto crítico de algumas substâncias. Os desvios em relação à regressão para  $T_c$  e  $P_c$  são apresentados Figuras 4.2 e 4.3 e na Tabela 4.7.

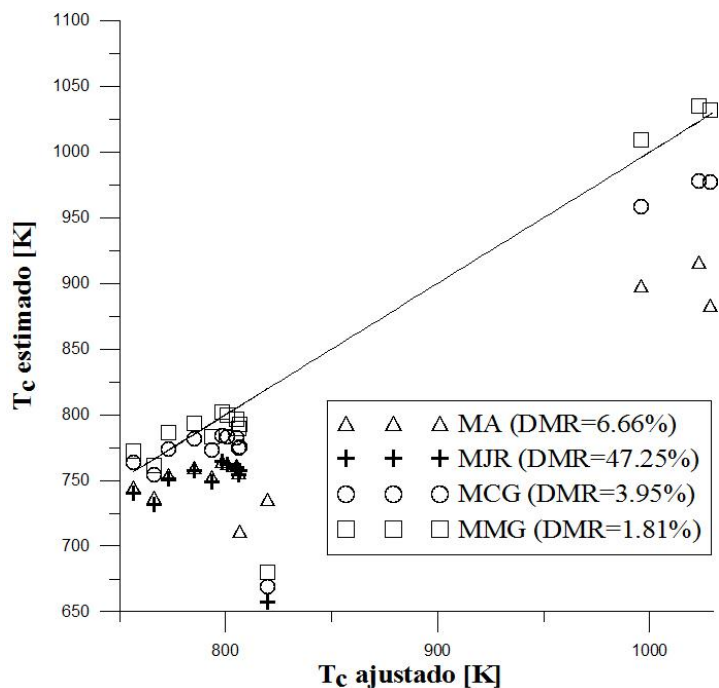


Figura 4.2 – Comparação entre os valores estimados por métodos de contribuição e ajustados na equação de Peng-Robinson

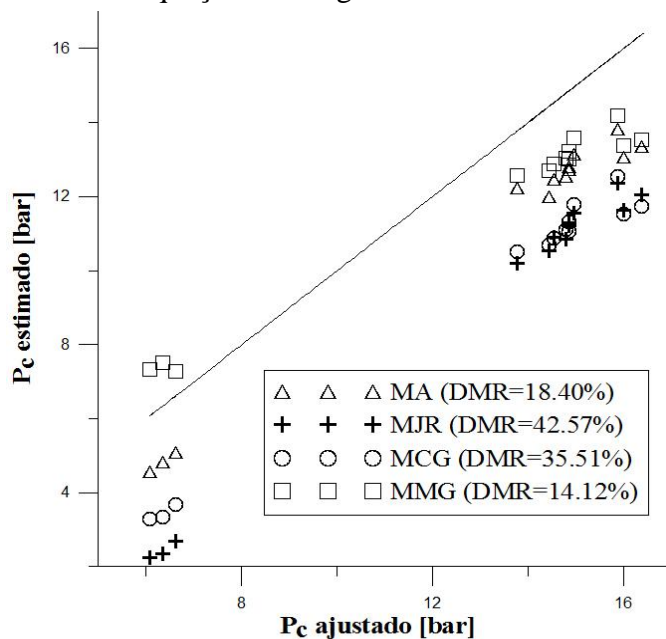


Figura 4.3 – Comparação entre os valores estimados por métodos de contribuição e ajustados pela equação de Peng-Robinson (exceto glicerol)

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.7 – Desvios obtidos para  $T_c$  e  $P_c$  estimados em relação aos valores regredidos para a equação de Peng-Robinson

DMR [%]										DMR [%]									
Subst.	MA		MJR			MCG		MMG		Subst.	MA		MJR			MCG		MMG	
	$T_c$	$P_c$	$T_c^*$	$T_c$	$P_c$	$T_c$	$P_c$	$T_c$	$P_c$		$T_c$	$P_c$	$T_c^*$	$T_c$	$P_c$	$T_c$	$P_c$	$T_c$	$P_c$
TP	9,83	23,00	202,07	58,18	59,15	3,74	44,48	1,35	10,29	ML	6,20	18,31	8,56	6,47	27,31	3,89	27,94	2,09	16,44
TE	14,13	24,67	336,31	115,17	62,99	5,01	46,05	0,34	20,39	MLL	11,75	18,51	9,63	6,11	26,39	3,79	28,28	1,73	17,29
TO	10,49	24,09	292,75	92,25	62,83	4,45	47,40	1,15	18,43	EP	1,53	12,10	10,35	2,15	22,73	0,95	21,12	2,08	9,16
TL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	EE	3,27	11,18	12,51	3,53	26,00	0,46	23,67	1,02	8,71
TLL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	EO	5,47	16,90	10,64	5,68	27,08	2,83	25,97	1,12	11,98
MP	3,78	13,04	5,91	4,50	22,17	1,56	20,97	0,65	10,64	EL	4,73	14,18	12,23	4,88	24,98	2,18	25,12	0,20	11,42
ME	5,15	15,20	8,26	5,60	26,76	2,58	24,86	1,30	11,82	ELL	4,20	14,40	13,62	4,25	24,09	1,75	25,50	0,48	12,45
MO	2,39	13,80	12,17	2,78	24,44	0,14	23,77	1,73	11,04	GLI	10,26	38,17	14,27	19,74	6,30	18,37	28,36	17,06	9,68

Os desvios apresentados para o glicerol na Tabela 4.7 referem-se ao valor regredido e não ao valor experimental. A análise do fator acêntrico será realizada numa seção posterior. As Figuras 4.2 e 4.3 mostram de forma genérica o ajuste à temperatura crítica e pressão crítica para os modelos estudados. Na Figura 4.2, os dados para o MJR englobam a temperatura normal de ebulição do MCG.

A Tabela 4.8 apresenta as médias dos desvios médios relativos para cada método trabalhado.

Tabela 4.8 – Média do desvio médio relativo (MDMR) em  $T_c$  e  $P_c$  estimados por métodos de contribuição de grupos em relação aos valores estimados para a equação de Peng-Robinson para as triglicerídeos, ésteres e glicerol

DMR [%]								
MA		MJR			MCG		MMG	
$T_c$	$P_c$	$T_c^*$	$T_c$	$P_c$	$T_c$	$P_c$	$T_c$	$P_c$
6,66	18,40	143,89	47,25	42,57	3,95	35,51	1,81	14,12

De maneira geral, o MMG é superior para descrever o comportamento da pressão crítica e da temperatura crítica destas substâncias.

#### 4.1.3. Volume Crítico

Os valores preditos para o volume crítico pelos métodos de Ambrose (MA), Joback-Reid (MJR), Constantinou-Gani (MCG) e Marrero-Gani (MMG) são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Volumes crítico preditos para triglicerídeos, ésteres e glicerol utilizando os métodos de contribuição de grupos de Ambrose (MA), Joback-Reid (MJR), Constantinou-Gani (MCG) e Marrero-Gani (MMG)

Subst.	$V_c$ [cm <sup>3</sup> /mol]				Subst.	$V_c$ [cm <sup>3</sup> /mol]			
	MA	MJR	MCG	MMG		MA	MJR	MCG	MMG
TP	2916,80	2963,50	2963,38	2970,33	ML	1071,80	1085,50	1091,55	1098,04
TE	3247,40	3299,50	3297,94	3308,01	MLL	1051,80	1065,50	1075,44	1083,91
TO	3127,40	3239,50	3249,61	3265,62	EP	1056,70	1069,50	1068,01	1070,02
TL	3007,40	3179,50	3201,28	3223,23	EE	1146,90	1181,50	1179,53	1182,58
TLL	2887,40	3152,95	3119,50	3180,84	EO	1166,90	1161,50	1163,42	1168,45
MP	1001,60	1013,50	1012,25	1013,74	EL	1126,90	1141,50	1147,31	1154,32
ME	1091,80	1125,50	1123,77	1126,30	ELL	1106,90	1121,50	1131,2	1140,19
MO	1111,80	1105,50	1107,66	1112,17	GLI	-	254,50	255,61	249,84

Analisando os dados da Tabela 4.9, nota-se que os volumes críticos calculados pelos quatro métodos são próximos numericamente.

Utilizando o fator de compressibilidade crítico da equação de Peng-Robinson e os valores de  $T_c$  e  $P_c$  estimados para esta mesma equação, pode-se ajustar um valor referencial de volume crítico para as substâncias estudadas. Assim, foi possível avaliar a precisão dos métodos de predição do volume crítico. Os desvios obtidos são apresentados na Tabela 4.10. A distribuição qualitativa dos dados é apresentada na Figura 4.4.

Tabela 4.10 – Desvios médios relativos obtidos em relação aos volumes críticos estimados pelos métodos de Ambrose (MA), Joback-Reid (MJR), Constantinou-Gani (MCG) e Marrero-Gani (MMG) tendo como base o volume crítico ajustado à equação de Peng-Robinson para triglicerídeos, ésteres e glicerol

Subst.	DMR [%] em $V_c$				Subst.	DMR [%] em $V_c$			
	MA	MJR	MCG	MMG		MA	MJR	MCG	MMG
TP	17,58	16,26	16,27	16,07	ML	28,97	28,06	27,66	27,23
TE	9,86	8,41	8,46	8,18	MLL	29,68	28,77	28,10	27,54
TO	11,10	7,91	7,63	7,17	EP	27,25	26,37	26,47	26,34
TL	17,83	13,13	12,54	11,94	EE	28,89	26,74	26,87	26,68
TLL	20,16	12,82	13,74	12,05	EO	27,12	27,46	27,34	27,03
MP	26,94	26,08	26,17	26,06	EL	29,00	28,08	27,72	27,28
ME	28,81	26,61	26,72	26,56	ELL	29,76	28,84	28,22	27,65
MO	26,91	27,32	27,18	26,89	GLI	-	0,63	0,20	2,45

Os três métodos estudados apresentam estimativas próximas para os valores de volume crítico, apresentando um desvio médio percentual total de 23,99, 20,84, 20,71 e 20,44% para os métodos MA, MJR, MCG e MMG, respectivamente. Logo, não há diferença significativa entre os três últimos métodos utilizados.

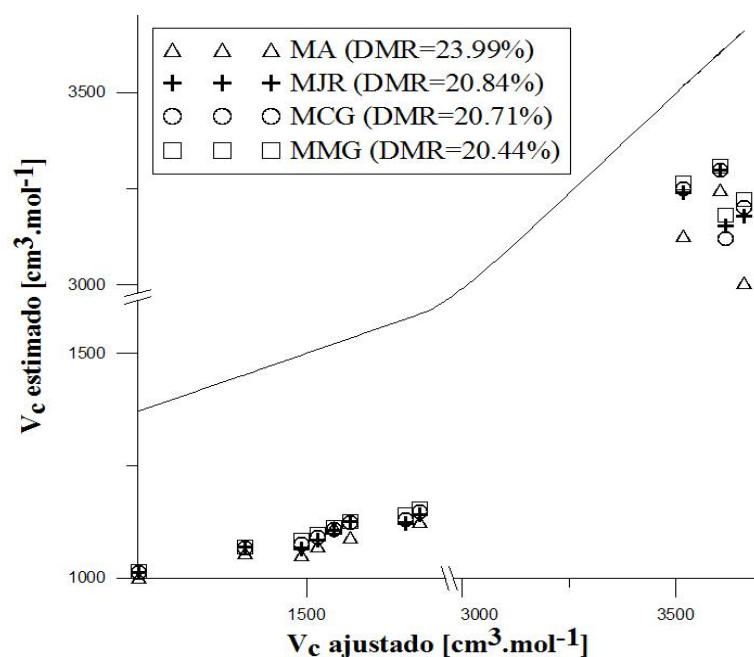


Figura 4.4 – Comparação entre valores ajustados e estimados de volume crítico por métodos de contribuição de grupos

#### 4.1.4. Fator acêntrico

Como o MMG apresentou melhores correlações para  $T_c$  e  $P_c$  tal método será utilizado como base para cálculo do fator acêntrico,  $\omega$ , pelas 4 regras estudadas que dependem destes valores: Regra de Pitzer - RP, Regra de Kesler-Lee - RKL, Regra de Edmister - RE e Regra de Ambrose-Walton - RAW. A regra de Han-Peng infere o fator acêntrico por contribuição de grupos, logo, não depende destas propriedades. A Tabela 4.11 mostra os fatores acêntricos estimados para cada método trabalhado. Comparando os resultados estimados com os fatores acêntricos regredidos para PR pode-se calcular o desvios médios relativos que são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.11 – Valores de fator acêntrico estimados para triglicerídeos, ésteres e glicerol utilizando a regra de Pitzer (RP), regra de Kesler-Lee (RKL), regra de Ambrose-Walton (RAW) e regra de Han-Peng (RHP)

Subst.	$\omega[-]$					Subst.	$\omega[-]$				
	RP	RKL	RAW	RE	RHP		RP	RKL	RAW	RE	RHP
TP	0,4199	0,9378	0,4766	0,4706	1,9791	ML	0,8732	0,5944	0,5780	0,5687	0,9511
TE	0,1183	0,9512	0,5073	0,4994	2,0865	MLL	0,9004	0,5740	0,5583	0,5503	0,9526
TO	0,1822	1,0747	0,5035	0,4959	2,1102	EP	0,8083	0,6420	0,6245	0,6125	0,9137
TL	0,2996	0,9171	0,4507	0,4463	2,0268	EE	0,8227	0,6359	0,6177	0,6054	0,9820
TLL	0,2875	0,9005	0,4393	0,4356	2,0948	EO	0,8502	0,6139	0,5964	0,5856	1,0167
MP	0,7970	0,6442	0,6270	0,6154	0,8786	EL	0,8741	0,5938	0,5770	0,5674	0,9849
ME	0,8175	0,6390	0,6211	0,6090	0,9481	ELL	0,9031	0,5736	0,5575	0,5492	0,9864
MO	0,8281	0,8260	0,5991	0,5884	0,9834	GLI	-0,1105	1,2029	1,3806	1,3457	0,7278

Tabela 4.12 – Desvios médios relativos obtidos em relação aos fatores acêntrico estimados pelas regras tendo como base o fator acêntrico ajustado à equação de Peng-Robinson para triglicerídeos, ésteres e glicerol

Subst.	DMR[%] em $\omega$					Subst.	DMR [%] em $\omega$				
	RP	RKL	RAW	RE	RHP		RP	RKL	RAW	RE	RHP
TP	79,28	53,73	76,49	76,78	0,25	ML	4,65	28,77	30,73	31,84	0,61
TE	93,84	50,51	73,61	74,01	0,87	MLL	5,02	33,04	34,87	35,81	0,50
TO	95,02	53,05	74,69	75,08	0,64	EP	21,07	37,31	39,02	40,19	0,58
TL	-	-	-	-	-	EE	18,11	36,70	38,51	39,74	0,12
TLL	-	-	-	-	-	EO	4,52	24,53	26,67	28,01	1,07
MP	10,09	27,32	29,26	30,58	0,04	EL	1,92	33,37	35,25	36,33	0,49
ME	12,89	31,90	33,81	35,11	0,05	ELL	1,48	37,43	39,18	40,09	0,37
MO	20,84	42,27	43,87	44,87	0,44	GLI	124,11	87,15	84,28	79,62	0,11

A Figura 4.5 mostra de forma qualitativa o ajuste dos dados aos valores estimados.

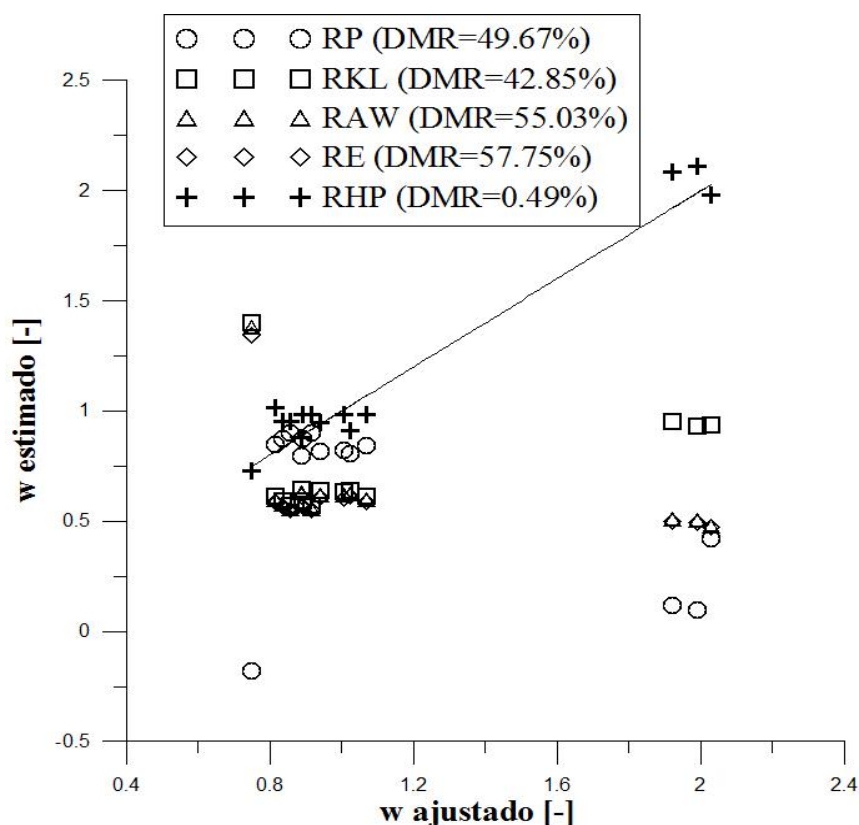


Figura 4.5 – Ajuste qualitativo dos fatores acêntricos estimados em relação aos fatores acêntricos ajustados

Para todas as substâncias o fator acêntrico de Han-Peng apresentou melhores correlações.



#### 4.1.5 – Validando os Parâmetros Críticos e Fatores Acêntricos Estimados

Utilizando os parâmetros que renderam os melhores resultados (temperatura crítica e pressão crítica do MMG e fator acêntrico de Han-Peng) a densidade e a pressão de saturação foram recalculadas para validação final dos métodos de contribuição de grupos.

Os ajustes obtidos são apresentados na Tabela 4.13. Nesta Tabela, também são apresentados os ajustes obtidos utilizando  $T_c$  e  $P_c$  do MMG e o fator acêntrico da regra de Pitzer (RP). Para a TL, a densidade foi calculada a partir de 5 dados experimentais provenientes de MILLER (1946); JANDACEK; WEBB (1978); SAKURAMOTO *et al.* (2007) e DIPPR.

Apesar do conjunto MMG para cálculo de temperatura crítica e pressão crítica e fator acêntrico de RHP ser o mais próximo do comportamento dos parâmetros requeridos para a equação de Peng-Robinson, nota-se que o uso do fator acêntrico estimado pela RP não afeta significativamente o grau de ajuste de densidade para os compostos estudados.

Para os demais métodos de estimação de fator acêntrico (RKL, RAW e RE), o DMR [%] apresenta-se no mesmo intervalo que o oferecido pela RP, sendo ligeiramente superior.

Tabela 4.13 – Validação dos melhores parâmetros  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  estimados calculando densidade de líquidos e pressão de saturação

Subst.	DMR[%]		DMR[%]		DMR[%]	
	Regressão		MMG + RP		MMG + RHP	
	$P^{vp}$	$\rho^{liq}$	$P^{vp}$	$\rho^{liq}$	$P^{vp}$	$\rho^{liq}$
TP	1,54	3,22	25,00	3,18	10,11	5,28
TE	1,19	3,77	27,0	8,95	9,56	7,21
TO	0,29	1,44	26,06	0,81	8,65	6,41
TL	-	-	-	0,64	-	2,29
MP	0,21	2,6	36,11	11,09	22,91	8,83
ME	0,67	2,71	38,01	11,80	26,21	9,43
MO	1,73	2,2	43,22	13,70	29,67	11,33
ML	0,68	2,16	46,24	14,52	32,45	12,33
MLL	0,76	2,43	46,11	14,25	32,23	12,15
EP	0,79	2,04	39,66	11,15	28,99	8,84
EE	1,79	2,88	30,65	11,54	20,45	2,09
EO	0,38	2,7	36,87	13,48	24,37	11,11
EL	0,25	3,11	39,12	14,43	26,64	12,18
ELL	0,32	2,35	41,38	15,04	28,91	12,85
GLI	0,25	0,72	8,89	4,10	4,11	6,89

#### 4.1.5. Pressão de Saturação

Para a avaliação dos problemas de ponto de bolha, faz-se necessária a escolha de um método para estimação da pressão de saturação para cálculos das estimativas iniciais de pressão de equilíbrio. Quando a estimativa inicial de pressão de equilíbrio é feita em termos da lei de *Raoult*, é necessária a obtenção da pressão de saturação das substâncias em equilíbrio. Os bancos de dados DIPPR e NIST oferecem parâmetros ajustáveis confiáveis na maioria dos intervalos de temperaturas para as mais diversas substâncias. Quando houve a falta destes parâmetros, foi necessária a utilização de métodos de estimativa.

Neste trabalho, propõe-se a avaliação de duas equações: a de Reidel e a de Ambrose-Walton.

Os dados experimentais avaliados são expressos na Tabela 3.1. Durante os cálculos, averiguou-se que a equação de Reidel é bastante sensível ao valor da temperatura normal de ebulição. Sendo que se o valor experimental não for conhecido, não é indicado o uso desta equação.

Cita-se como exemplo, o caso do metil oleato (MO) cuja  $T_b$  experimental é 622 K. O desvio médio relativo é de 18,67% utilizando a equação de Reidel. Para  $T_b=696,5$  K estimada pelo MJR, o desvio médio relativo é de 99,99%, para  $T_b=603,67$  K estimada pelo MCG o desvio é de 352,62% e para  $T_b=609,17$  K estimada pelo MMG o desvio é de 211,60%.

Durante o desenvolvimento desta dissertação foram utilizadas outras equações de estimação de pressão de saturação como, por exemplo, as equações de Kirchhoff, Miles-Unwin e Frost-Kalkwarf baseadas na integração da equação de Clayperon as quais podem ser obtidas em Miller (1964). Todas essas equações possuem desempenho semelhante à equação de Reidel.

O método de Ambrose e Walton para ésteres metílicos obteve média dos DMR's de 35,61% e para ésteres etílicos de 19,93% utilizando o fator acêntrico de Han-Peng, RHP.

Enquanto que o método de Reidel é sensível à  $T_b$ , o método de Ambrose-Walton é sensível à  $\omega$ , principalmente para triglicerídeos. Com a mudança dos fatores acêntricos de RP para RHP, a média dos DMR's varia de 7 para 1 ordem de grandeza no caso dos triglicerídeos. Vale salientar que as pressões de saturação de triglicerídeos variam, nos intervalos de temperatura avaliados de  $10^{-7}$  a  $10^{-5}$  bar, valores pequenos e difíceis de correlacionar.

Em virtude do que foi exposto para estimação da pressão de saturação de ésteres e triglicerídeos o uso de Ambrose-Walton é adequado com ressalvas para a certeza empregada

no fator acêntrico utilizado. Vale salientar que neste trabalho os valores obtidos serão utilizados numa estimativa inicial de pressão de equilíbrio em cálculo de ponto bolha usando a Lei de *Raoult* (SMITH *et al.*, 2000) e os erros obtidos na correlação de Ambrose-Walton serão diluídos no critério de convergência do algoritmo de cálculo do ponto de bolha.

#### **4.1.6. Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) e Influência de Parâmetros Críticos e Fator Acêntrico**

Como visto nas seções anteriores, as propriedades críticas preditas para os triglicerídeos são muito próximas entre si, bem como as propriedades dos ésteres. Na literatura, comumente trabalha-se com pseudocomponentes para representação do equilíbrio de fases entre óleos vegetais ou biodiesel e alcoóis ou solventes, pois são estes os componentes que efetivamente se distribuem entre as fases em equilíbrio.

Neste trabalho, ELV's a altas pressões foram avaliados quanto à capacidade de predição das equações de estado PR e CPA-PR em face dos parâmetros crítico estimados. Foram resolvidos problemas de cálculo de ponto de bolha tendo em vista a dificuldade em correlacionar a fase líquida: os algoritmos de cálculo de ponto de orvalho apresentaram solução trivial (fração molar da fase gasosa igual à fração molar da fase líquida para os componentes) em grande parte dos cálculos realizados.

Nesta seção serão avaliados para  $T_c$  e  $P_c$  os métodos MJR, MCG e MMG. O MA não foi desconsiderado devido à baixa correlação para as substâncias puras. Os valores de temperatura crítica do MJR utilizados são os obtidos a partir da  $T_b$  do próprio MJR, visando avaliar valores de temperatura crítica em um grande intervalo para os triglicerídeos.

Para o fator acêntrico, como as estimações de RKL, RAW e RE são aproximadamente equivalentes, somente a RKL foi testada em conjunto com a RP e RHP. Como RKL e RP dependem das propriedades críticas os valor estimados de  $T_c$  e  $P_c$  foram combinados tendo como base o MMG. O fator acêntrico estimado pela RHP foi avaliado somente com  $T_c$  e  $P_c$  do MMG que foi a melhor combinação para representação de substâncias de interesse puras.

O esquema de combinação para as regra de Pitzer (RP) e Kesler-Lee (RKL) podem ser visualizados na Tabela 4.14.

Observando a Tabela 4.14 nota-se que para uma mesma regra de estimação, o valor do fator acêntrico varia consideravelmente dependendo dos métodos utilizados para a estimação de  $T_c$  e  $P_c$ .

Nas seções a seguir, os resultados para o cálculo das composições em ELV são apresentados. Nas Tabelas de resultados apresentadas, o primeiro somatório representa o DMR [%] na fração molar da fase gasosa do componente 1,  $y_1$ , o segundo o DMR [%] em  $P$  e o terceiro representa a média dos desvios médios relativos em  $y_1$  e  $P$ , chamado de MDMR[%].

Tabela 4.14 – Combinações de  $T_c$  e  $P_c$  e fator acêntrico calculados pelas regras de Pitzer (RP) e Kesler-Lee (RKL) pra trioleína, metil oleato e glicerol

Método para $T_c$	Método para $P_c$	Regra para $\omega$	$\omega$ [-]		
			TO	MO	GLI
MMG	MMG	RP	0,1822	0,8281	-0,1106
MJR	MMG		2,7476	1,0896	0,0111
MCG	MMG		-0,0200	0,7834	-0,1710
MMG	MJR		2,5186	1,2506	-0,2510
MMG	MCG		2,0551	1,2296	0,6646
MMG	MMG	RKL	1,0747	0,8260	1,2029
MJR	MMG		-0,4977	0,1354	0,9338
MCG	MMG		1,6386	0,8238	1,3572
MMG	MJR		-0,3148	0,5755	1,2224
MMG	MCG		0,0103	0,5815	1,0799

Avaliando a Tabela 4.14 pode ser notado que dependendo da combinação de parâmetros ( $T_c$  e  $P_c$ ), o valor do fator acêntrico pode assumir diversas módulos, inclusive valores negativos.

#### 4.1.6.1. ELV de sistemas envolvendo ésteres

O metil oleato (MO) foi escolhido o pseudocomponente para análise das combinações de temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico por ser o éster mais comumente utilizado para representar biodieseis na literatura (FANG *et al.*, 2008).

A Tabela 4.15 mostra os desvios obtidos na pressão e na fração molar da fase gasosa para o ELV CO<sub>2</sub>(1)-MO(2) para diferentes combinações de parâmetros críticos e fator acêntrico estimado pela RP. Já a Tabela 4.16 mostra as mesmas combinações de parâmetros críticos, contudo com o fator acêntrico avaliado pela RKL.

Nos cálculos realizados neste trabalho, considerou-se para o CO<sub>2</sub>, a temperatura crítica de 304,12 K, pressão crítica de 73,74 bar e fator acêntrico de 0,225 (POLING *et al.*, 2001).

Verifica-se, nas Tabelas 4.15 e 4.16, que o uso de diferentes valores de  $T_c$  e  $P_c$  pode promover a redução do desvio médio relativo utilizando a equação de Peng-Robinson para o sistema CO<sub>2</sub>(1)-MO(2). Considerando a incerteza na medida de pressão menor que 1% e na fração molar da fase gasosa menor que 5%, pode ser notado que várias combinações representam bem o ELV.

A combinação dos métodos MJR para estimativa de  $T_c$  e MMG para estimativa de  $P_c$  apresentara os resultados mais regulares para todas as temperaturas. Este resultado não era esperado, já que o método de Joback-Reid (MJR) apresentou ajustes inferiores que os demais métodos quando foi predita a densidade de líquidos e a pressão de saturação.

Tabela 4.15 – Resultados obtidos nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor CO<sub>2</sub>(1)-MO(2) utilizando diferentes combinações de  $T_c$  e  $P_c$  com  $\omega$  estimado pela regra de Pitzer com equação de Peng-Robinson

$T$ [K]	Método para $T_c$	Método para $P_c$	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
				$P$	$y_1$	
313,15	MMG	MMG	0,0541	1,25	0,76	1,01
	MJR	MMG	0,0246	0,79	0,49	0,64
	MCG	MMG	0,0591	1,15	1,11	1,13
	MMG	MJR	0,0394	0,91	0,11	0,51
	MMG	MCG	0,0397	0,95	0,10	0,53
323,15	MMG	MMG	0,0550	1,77	0,12	0,95
	MJR	MMG	0,0239	0,55	0,07	0,31
	MCG	MMG	0,0607	1,92	0,22	1,07
	MMG	MJR	0,0409	0,77	0,03	0,40
	MMG	MCG	0,0414	0,81	0,03	0,42
333,15	MMG	MMG	0,0553	5,16	0,17	2,67
	MJR	MMG	0,0222	3,50	0,11	1,81
	MCG	MMG	0,0647	5,23	0,42	2,82
	MMG	MJR	0,0431	3,97	0,01	1,99
	MMG	MCG	0,0436	4,02	0,01	2,02
343,15	MMG	MMG	0,0590	3,36	0,58	1,97
	MJR	MMG	0,0210	1,75	0,34	1,05
	MCG	MMG	0,0659	3,48	0,84	2,16
	MMG	MJR	0,0424	2,08	0,10	1,09
	MMG	MCG	0,0430	2,13	0,09	1,11

Comparando os valores de desvios médios relativos (DMR) utilizando a regra de Pitzer apresentados na Tabela 4.15 e os obtidos utilizando a regra de Kesler-Lee apresentado na Tabela 4.16, pode ser observado que o método de Pitzer apresenta os melhores resultados no ELV de CO<sub>2</sub>-MO em todas as temperaturas testadas. Os resultados obtidos utilizando apenas um parâmetro ajustável são similares aos reportados por Inomata *et al.* (1989), utilizando dois parâmetros ajustáveis na regra de mistura da equação de estado e o método de contribuição de Lyndersen para estimação de propriedades.

Tabela 4.16 – Resultados obtidos nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor CO<sub>2</sub>(1)-MO(2) utilizando diferentes combinações de  $T_c$  e  $P_c$  com  $\omega$  estimado pela regra de Kesler-Lee com equação de Peng-Robinson

$T$ [K]	Método para $T_c$	Método para $P_c$	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
				$P$	$y_1$	
313,15	MMG	MMG	0,0626	1,30	0,92	1,11
	MJR	MMG	0,0891	7,99	2,41	5,20
	MCG	MMG	0,0565	1,40	0,91	1,15
	MMG	MJR	0,0700	3,17	1,39	2,27
	MMG	MCG	0,0700	2,61	1,43	2,02
323,15	MMG	MMG	0,0657	1,74	0,33	1,04
	MJR	MMG	0,1002	1,86	1,20	1,53
	MCG	MMG	0,0579	1,91	0,17	1,04
	MMG	MJR	0,0781	1,53	0,55	1,04
	MMG	MCG	0,0776	1,53	0,54	1,04
333,15	MMG	MMG	0,0691	4,88	0,52	2,70
	MJR	MMG	0,1055	3,88	1,46	2,67
	MCG	MMG	0,0614	5,19	0,34	2,76
	MMG	MJR	0,0825	3,49	0,71	2,10
	MMG	MCG	0,0819	3,48	0,71	2,10
343,15	MMG	MMG	0,0711	1,01	3,24	2,21
	MJR	MMG	0,1061	2,95	5,51	4,23
	MCG	MMG	0,0628	3,53	0,73	2,13
	MMG	MJR	0,0839	2,86	1,10	1,98
	MMG	MCG	0,0830	2,72	1,10	1,91

A Tabela 4.17 mostra os resultados da correlação do ELV CO<sub>2</sub>(1)-MO(2) utilizando a equação de Peng-Robinson. Nos cálculos, a molécula de metil oleato teve seus parâmetros representados pela melhor combinação de parâmetros que representou o composto puro em dados de densidade e pressão de saturação. Nesta Tabela pode ser observado que os desvios obtidos estão na mesma faixa dos obtidos para as demais combinações de parâmetros, mostrando então a importância do parâmetro de interação binária na correlação do ELV por parâmetros diferentes. Pode ser notado também que os desvios apresentados na Tabela 4.17 não são inferiores aos obtidos nas Tabelas 4.16 e 4.15.

Tabela 4.17 – Resultados obtidos nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor CO<sub>2</sub>(1)-MO(2) utilizando  $T_c$  e  $P_c$  estimados pelo método de Marrero-Gani,  $\omega$  estimado pela regra de Han-Peng com equação de Peng-Robinson

$T$ [K]	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
		$P$	$y_1$	
313,15	0,0451	1,68	0,21	0,95
323,15	0,0657	1,74	0,33	1,04
333,15	0,0442	4,94	0,03	2,48
342,15	0,0471	3,23	0,21	1,72

A Figura 4.6 apresenta os resultados para o ajuste da fase gasosa do ELV CO<sub>2</sub>(1)-MO(2) na temperatura de 313 K utilizando a equação de estado de Peng-Robinson. Esta Figura mostra os parâmetros de interação binária obtidos para as combinações realizadas em conjunto com as regras RP e RKL para estimação do fator acêntrico e deixa evidente a importância de se escolher corretas combinações de parâmetros e correlacionar o parâmetro de interação binária.

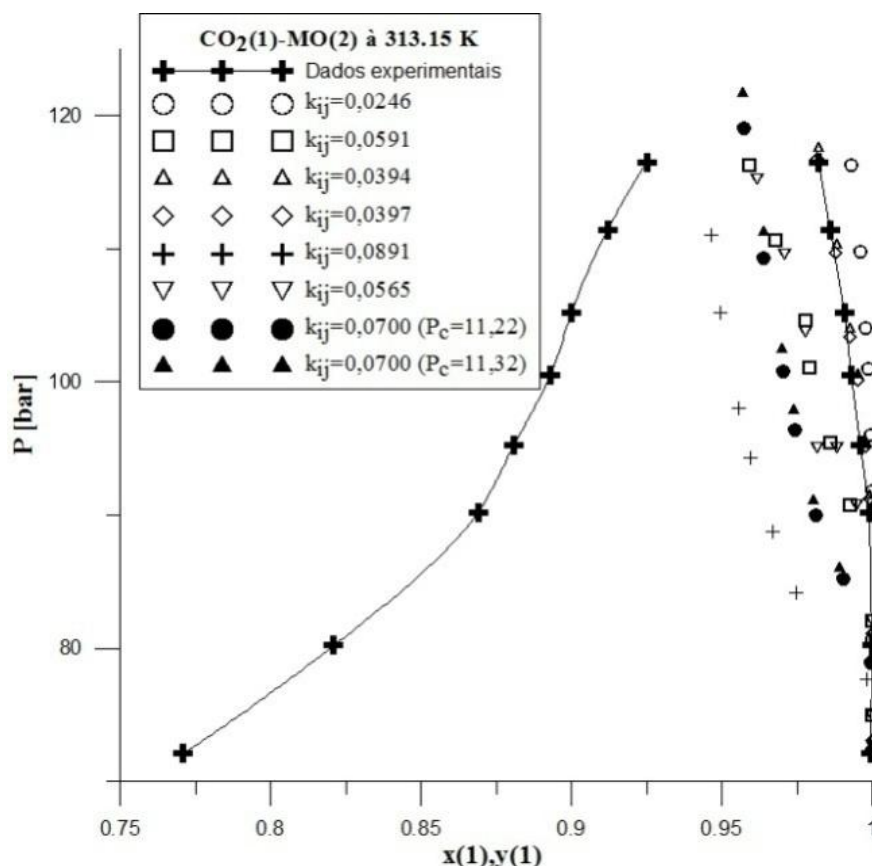


Figura 4.6 – Resultados obtidos para o ELV CO<sub>2</sub>(1)-MO(2) à 313 K utilizando a equação de Peng-Robinson para diversas combinações de  $T_c$  e  $P_c$  e  $\omega$  estimado pela regra de Pitzer e Kesler-Lee

Durante a resolução dos problemas de ponto de bolha, pode-se notar a dependência do parâmetro de interação binária para correlação dos dados experimentais. Sem o uso deste parâmetro o algoritmo de cálculo de ponto bolha converge para uma solução trivial, com fração molar da fase gasosa igual numericamente à fração molar da fase líquida e a pressão igual à primeira estimativa.

Notou-se também que o sistema é sensível ao valor de  $k_{ij}$  sendo que uma variação na segunda casa decimal deste parâmetro pode acarretar desvios significativos. É importante salientar que o intervalo de  $k_{ij}$  em que o sistema se torna passível de resolução é curto num universo de busca entre -1 e 1. Extrapolado este intervalo em pequenos incrementos no parâmetro de interação binária o sistema diverge, ou seja, o critério de convergência tende para infinito ao invés da nulidade e o algoritmo falha. A Tabela 4.18 apresenta a dependência do desvio médio relativo total (função objetivo) com o parâmetro de interação binária exemplificando os resultados obtidos. Esta sensibilidade da função objetivo em sistemas contendo CO<sub>2</sub> foi observada nos demais sistemas contendo glicerol, triglicerídeos e outros ésteres.



Tabela 4.18 – Valores de  $k_{ij}$  para  $T_c$  e  $P_c$  calculadas pelo MMG e  $\omega$  da RHP para o sistema CO<sub>2</sub>(1)-MO(2) na temperatura de 313,15 K

$k_{ij}$	MDMR [%]
-0,01	Não resolve (Diverge)
0,01	Não resolve (Solução trivial)
0,0200	9,11
0,0445	1,1562
0,0451	0,9558
0,0500	6,4433
0,0600	34,77
0,0700	Não resolve (Solução trivial)
0,0900	Não resolve (Diverge)

A Tabela 4.19 mostra o DMR e o MDMR obtidos para o ELV metanol-MO utilizando a EDEC de Peng-Robinson para diferentes combinações de  $T_c$  e  $P_c$  utilizando a RP para cálculo de  $\omega$ . Nos cálculos realizados neste trabalho, considerou-se para o metanol, a temperatura crítica de 512,64 K, pressão crítica de 80,97 bar e fator acêntrico de 0,565 (POLING *et al.*, 2001). Neste sistema de equilíbrio líquido-vapor, a incerteza da medida experimental de pressão é menor que 4% e na fração molar da fase gasosa é menor que 5%.

A Tabela 4.20 mostra os resultados obtidos para os mesmos pares de  $T_c$  e  $P_c$  utilizados na Tabela 4.19, contudo o fator acêntrico utilizado é obtido utilizando a RKL.

Os resultados apresentados para o sistema CO<sub>2</sub>-metil oleato apresentam a mesma tendência dos apresentados para o sistema metanol-metil oleato. A combinação de métodos de Joback-Reid para  $T_c$  e Marrero-Gani para  $P_c$  com fator acêntrico estimado pela regra de Pitzer levou aos menores desvios médios relativos totais para todas as temperaturas testadas. A Figura 4.7 mostra os ajustes da fase gasosa obtidos pelas diversas combinações de  $T_c$  e  $P_c$  (exceto para o MMG para as duas estimações) utilizando RP e RKL para cálculo do fator acêntrico.

Tabela 4.19– Resultados obtidos nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor metanol(1)-MO(2) utilizando diferentes combinações de  $T_c$  e  $P_c$  com  $\omega$  estimado pela regra de Pitzer com equação de Peng-Robinson

$T$ [K]	Método para $T_c$	Método para $P_c$	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
				$P$	$y_1$	
523	MMG	MMG	0,0417	8,38	1,03	4,71
	MJR	MMG	0,0157	6,80	0,14	3,47
	MCG	MMG	0,0470	8,67	1,36	5,02
	MMG	MJR	0,0349	7,91	0,53	4,22
	MMG	MCG	0,0351	7,93	0,54	4,24
548	MMG	MMG	0,0470	7,73	1,92	4,82
	MJR	MMG	0,0066	5,41	0,28	2,84
	MCG	MMG	0,0555	8,23	2,55	5,39
	MMG	MJR	0,0410	6,64	1,51	4,08
	MMG	MCG	0,0411	7,20	1,00	4,10
573	MMG	MMG	0,0548	8,13	3,71	5,92
	MJR	MMG	0,0030	4,94	0,36	2,65
	MCG	MMG	0,0919	9,21	5,32	7,26
	MMG	MJR	0,0516	7,36	2,12	4,74
	MMG	MCG	0,0515	7,38	2,18	4,78

Tabela 4.20 – Resultados obtidos nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor metanol(1)-MO(2) utilizando diferentes combinações de  $T_c$  e  $P_c$  com  $\omega$  estimado pela regra de Kesler-Lee com equação de Peng-Robinson

$T$ [K]	Método para $T_c$	Método para $P_c$	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
				$P$	$y_1$	
523	MMG	MMG	0,0551	9,61	2,20	5,71
	MJR	MMG	0,0713	9,97	2,69	6,33
	MCG	MMG	0,0452	8,57	1,26	4,91
	MMG	MJR	0,0665	9,59	2,06	5,83
	MMG	MCG	0,0654	9,54	2,02	5,78
548	MMG	MMG	0,0836	9,31	3,90	6,62
	MJR	MMG	0,1235	10,48	4,88	7,68
	MCG	MMG	0,0528	8,07	2,37	5,22
	MMG	MJR	0,1049	9,79	3,87	6,83
	MMG	MCG	0,1012	9,70	3,77	6,74
573	MMG	MMG	0,0938	9,72	7,41	8,57
	MCG	MMG	0,0810	8,91	4,85	6,88

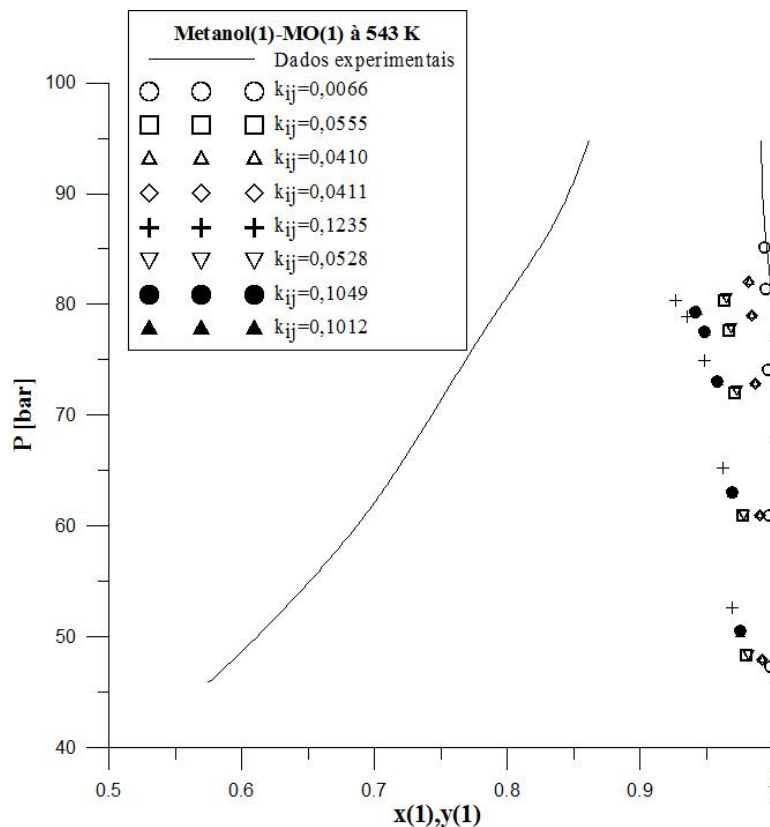


Figura 4.7 - Resultados obtidos para o ELV metanol(1)-MO(2) à 313 K utilizando a equação de Peng-Robinson para diversas combinações de  $T_c$  e  $P_c$  e  $\omega$  estimado pela regra de Pitzer e Kesler-Lee

Os MDMR's para  $T_c$  e  $P_c$  calculados pelo MMG e  $\omega$  da RHP para o sistema metanol-MO são apresentados na Tabela 4.21. Nota-se que os desvios obtidos são superiores aos obtidos através da representação do metil oleato por outras combinações de parâmetros.

Tabela 4.21 – Resultados obtidos nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor metanol(1)-MO(2) utilizando  $T_c$  e  $P_c$  estimados pelo método de Marrero-Gani,  $\omega$  estimado pela regra de Han-Peng com equação de Peng-Robinson

$T$ [K]	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
		$P$	$y_1$	
523	0,0355	8,06	0,75	4,41
548	0,0379	7,24	1,41	4,32
573	0,0435	7,49	2,87	5,18

A sensibilidade ao parâmetro  $k_{ij}$  é menos evidente para sistemas com metanol que para o sistema com presença de  $\text{CO}_2$ . Sendo que os MDMR's próximos foram obtidos para variações de  $k_{ij}$  realizadas na primeira casa decimal. Notou-se que o parâmetro  $k_{ij}$  afeta mais

expressivamente o ajuste da pressão de equilíbrio, mas as baixas variações na composição da fase gasosa fazem a variação do MDMR ser relativamente pequena. A Tabela 4.31 apresenta os valores de  $k_{ij}$  e os desvios obtidos na pressão de equilíbrio e composição da fase gasosa para o sistema metanol-MO à 523 K. Os parâmetros utilizados para pressão e temperatura crítica são os do MMG e o fator acêntrico utilizado é da RHP.

Para os sistemas contendo MO, nos sistemas com CO<sub>2</sub> e metanol, observou-se que a RP apresentou as melhores correlações dos dados experimentais em relação à RKL. Observou-se também que o fator acêntrico de Han-Peng (RHP) aliados aos valores de pressão e temperatura crítica do MMG apesar de correlacionar com precisão elevada os valores experimentais de densidades de líquidos não é superior a certas combinações de parâmetros obtidos por outros métodos e outras formas de estimação do fator acêntrico.

Para o ELV com molécula não associativa (CO<sub>2</sub>) e com a molécula associativa (metanol) as combinações de temperatura crítica estimada pelo MJR, pressão crítica estimada pelo MMG e fator acêntrico estimado pela RP apresentaram a melhor correlação para todas as temperaturas analisadas utilizando a EDEC de Peng-Robinson.

Tabela 4.22 – Valores de  $k_{ij}$  para  $T_c$  e  $P_c$  calculadas pelo MMG e  $\omega$  da RHP para o sistema metanol(1)-MO(2) na temperatura de 523 K

$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
	$P$	$y_1$	
-0,6100	58,55	0,19	29,37
-0,4100	46,68	0,20	23,44
-0,2400	33,06	0,27	16,66
-0,1600	25,03	0,35	12,69
-0,1000	18,08	0,43	9,25
-0,0600	12,90	0,49	6,70
-0,0200	9,80	0,59	5,20
0,0000	9,17	0,64	4,90
0,0200	8,55	0,70	4,63
0,0300	8,24	0,73	4,49
0,0500	8,86	0,81	4,84
0,0600	9,45	0,85	5,15
0,1000	16,10	1,07	8,59
0,1500	29,17	1,68	15,42
0,1900	-	-	Não resolve (Diverge)

Os parâmetros para a equação de estado CPA-PR correlacionados via *software* PE são apresentados na Tabela 4.23. Na mesma Tabela são apresentados os valores experimentais de do ponto crítico e fator acêntrico utilizado na equação de Peng-Robinson para comparação entre as equações. Os parâmetros críticos do metanol estão disponíveis em Poling *et al.* (2001). Os dados experimentais de densidade e pressão de saturação regredidos são de Daubert e Danner (1981) obtidos a partir da base de dados do próprio *software* PE. O intervalo de pressão de temperatura avaliado está compreendido entre 180 e 512 K.

Na Tabela 4.23 está expresso que a equação de estado CPA-PR utilizando 5 parâmetros reduz significativamente o erro na correlação de pressão de saturação e densidade de líquido do metanol puro.

A Tabela 4.24 apresenta o melhor resultado para o ELV metanol-MO utilizando a equação de Peng-Robinson e o resultado da equação CPA-PR. Para o uso da equação de estado CPA-PR considerou-se, para o metil oleato, os mesmos parâmetros utilizados na representação do ELV pela equação de Peng-Robinson, já que quando não há associação, para um fluido puro as equações são idênticas.

Tabela 4.23 – Parâmetros para o metanol na equação CPA-PR e PR e ajuste aos dados experimentais

Equação	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$\omega$ [-]	$\epsilon^{AB}/k$ [K]	$\beta$ [-]	DMR [%]	
						$P^v$	$\rho^{liq}$
CPA-PR	410,63	79,67	0,250	2095,12	0,0493	1,59	1,43
PR	512,64	80,97	0,565	-	-	21,44	23,95

Tabela 4.24 – Resultados obtidos para a correlação do ELV metanol(1)-MO utilizando para o éster  $T_c$  estimada pelo MJR,  $P_c$  estimada pelo MMG e  $\omega$  estimado pela RP nas equações de Peng-Robinson e CPA-PR

T [K]	PR				CPA-PR			
	$k_{ij}$	DMR	DMR	MDMR	$k_{ij}$	DMR	DMR	MDMR
		P [%]	$y_1$ [%]	[%]		P [%]	$y_1$ [%]	[%]
523	0,0157	6,80	0,14	3,47	-0,4111	5,81	1,10	3,45
543	0,0066	5,41	0,28	2,84	-0,2113	4,56	1,37	2,96
573	0,0030	4,94	0,36	2,65	-0,1377	5,32	1,91	3,62

Verifica-se que a performance das equações PR e CPA-PR para o ELV em estudo é muito similar, pois os MDMR's são próximos, o que significa que neste sistema o ponto chave é ainda a estimação das propriedades do MO. A Figura 4.8 mostra os ajustes do ELV binário metanol-MO utilizando as equações de estado de Peng-Robinson e CPA-PR utilizando os mesmos parâmetros.

Estendendo a constatação obtida para as combinações de fatores de estimação de temperatura e pressão críticas e fator acêntrico, pode-se avaliar o ELV binário formado entre CO<sub>2</sub> e metil palmitato (MP), metil estearato (ME), etil oleato (EO), etil estearato (EE) e etil linoleato (EL).

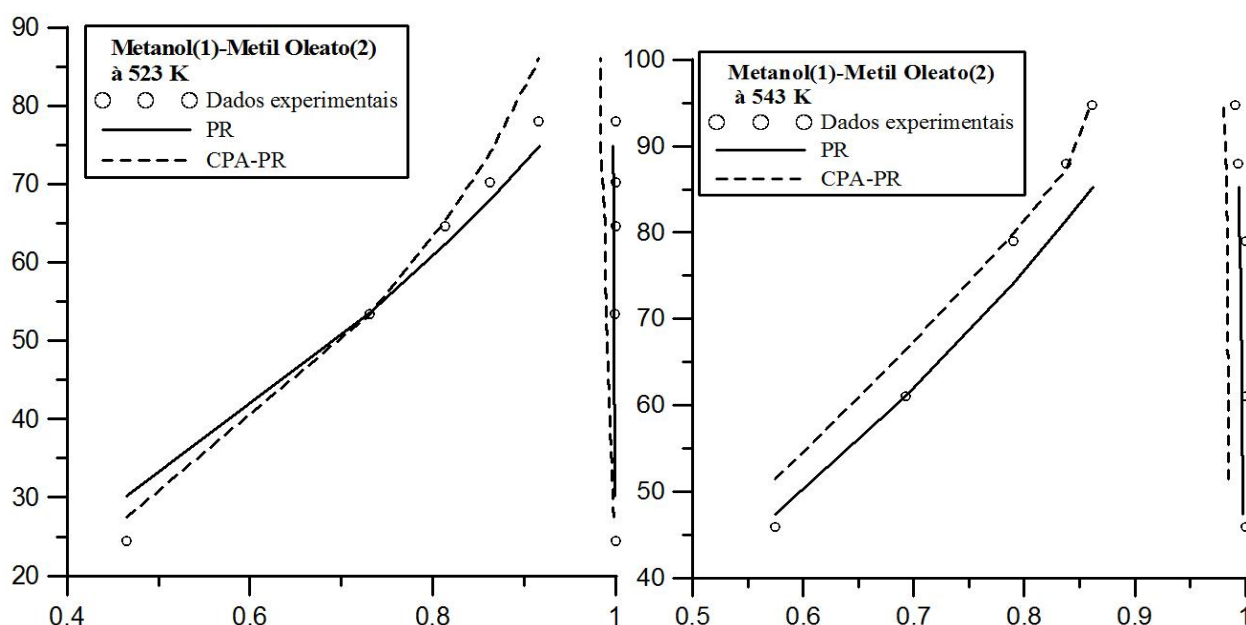


Figura 4.8 – Resultados obtidos para o ELV metanol(1)-MO(2) à 523 e 543 K utilizando a equação de Peng-Robinson e CPA-PR para a combinação de  $T_c$  estimado pelo MJR e  $P_c$  estimado do MMG e  $\omega$  estimado pela regra de Pitzer para representação do MO

A Tabela 4.25 mostra os resultados obtidos para os ELV's binários CO<sub>2</sub>-Metil palmitato(MP), CO<sub>2</sub>-metil estearato(ME), CO<sub>2</sub>-Etil oleato (EO), CO<sub>2</sub>-Etil estearato e CO<sub>2</sub>-Etil linoleato. Os parâmetros críticos e fator acêntrico relativos às moléculas de ésteres, os parâmetros de interação binária e os desvios estão explicitados também na Tabela. A fim de avaliação dos resultados obtidos, serão consideradas as incertezas nas medidas máximas na pressão e na fração molar da fase gasosa de 5%.

Para os ésteres etílicos, os desvios para o ELV com CO<sub>2</sub> foram maiores em módulo que em relação aos ésteres metílicos. Este aumento pode ser explicado devido ao maior número de dados experimentais para estes sistemas e pelo grande intervalo de pressão

trabalhado, pois quanto mais dissimilares os valores de pressão de equilíbrio trabalhados maior é o desvio obtido. Este aumento no desvio se dá principalmente porque o parâmetro de interação binária apresentou-se como um fator de deslocamento (transposição da curva do ponto de bolha) e o melhor ajuste nas menores pressões em geral prejudica os ajustes na região de maior pressão e vice-versa. O parâmetro  $k_{ij}$  otimizado permite encontrar uma região de transposição da curva de bolha que ofereça o melhor ajuste tanto para a região de altas pressões quanto de baixas pressões o que pode acarretar grandes desvios nos extremos da curva.

Tabela 4.25 – Resultados para ELV's binários CO<sub>2</sub>(1)-MP(2), CO<sub>2</sub>(1)-ME(2), CO<sub>2</sub>(1)-EO(2), CO<sub>2</sub>(1)-EE(2) e CO<sub>2</sub>(1)-EL(2) utilizando para o éster  $T_c$  estimada pelo MJR,  $P_c$  estimada pelo MMG e  $\omega$  estimado pela RP.

Molécula 2	$T_c(2)$ [K]	$P_c(2)$ [bar]	$\omega(2)$ [-]	T [K]	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
						P	$y_1$	
MP	811,52	14,19	0,9716	313,15	0,0351	1,56	0,27	0,91
				323,15	0,0456	0,21	0,30	0,26
				343,15	0,0319	1,22	0,29	0,76
ME	858,95	13,05	1,0641	313,15	0,0335	2,65	0,26	1,46
				323,15	0,0317	2,60	0,36	1,48
				343,15	0,0301	2,68	0,27	1,48
EO	890,97	12,71	1,1312	313,15	0,0253	9,01	0,36	4,68
				323,15	0,0241	7,25	0,32	3,79
				333,15	0,0203	7,96	0,23	4,10
EE	883,43	12,57	1,1076	313,15	0,0315	4,77	0,19	2,48
				323,15	0,0301	12,58	0,16	6,37
				333,15	0,0138	13,33	0,79	7,06
EL	898,87	12,87	1,1553	313,15	0,0217	7,42	0,18	3,80
				323,15	0,0207	6,39	0,37	3,38
				333,15	0,0161	6,57	0,22	3,40

Para todos os sistemas avaliados na Tabela 4.25 pode-se notar a sensibilidade ao parâmetro de interação binária assim como mostrado para o sistema CO<sub>2</sub>(1)-MO(2).

O radical láurico refere-se a uma cadeia saturada de 12 carbonos (C12:0) e o radical mirístico refere-se a uma cadeia saturada de 14 carbonos (C14:0). Sendo assim, supõem-se que ésteres com este tamanho de cadeia tenham comportamentos próximos dos ésteres estudados neste trabalho. Ésteres etílicos derivados do ácido láurico e mirístico foram avaliados em ELV com etanol utilizando as equações de Peng-Robinson e CPA-PR.

Os parâmetros para o etanol para a equação de estado CPA-PR regredidos por PFOHL *et al.* (1999) são apresentados na Tabela 4.26. Nesta Tabela também são apresentados os parâmetros críticos e fator acêntrico consultados em Poling *et al.* (2001) e os desvios obtidos para a pressão de vapor e densidade de líquido utilizando as equações de estado Peng-Robinson e CPA-PR. Os dados experimentais de densidade e pressão de saturação estão disponíveis em Daubert e Danner (1981) e na base de dados do *software* PE.

Tabela 4.26 – Parâmetros para o etanol na equação CPA-PR e PR e ajuste aos dados experimentais

Equação	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$\omega$ [-]	$\epsilon^{AB}/k$ [K]	$\beta$ [-]	DMR [%]	
						$P^{vp}$	$\rho^{liq}$
CPA-PR	404,62	55,24	0,1500	2812,3	0,009757	0,65	0,94
PR	513,92	61,48	0,649	-	-	17,64	9,31

Assim como para o metanol, à custa de cinco parâmetros, a densidade e a pressão de saturação do etanol puro são melhor calculados pela equação CPA-PR em detrimento da equação de Peng-Robinson.

A Tabela 4.27 mostra os parâmetros críticos e fator acêntrico estimados para o etil laurato e etil miristato. Como esperado, tais ésteres possuem propriedades próximas dos ésteres em estudo.

Tabela 4.27 –  $T_c$  estimada pelo método de Joback-Reid,  $P_c$  estimada pelo método de Marrero-Gani e  $\omega$  estimado pela regra de Pitzer para ésteres etílicos laurato e miristato

Substância	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$V_c$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$\omega$ [-]
Etil laurato	743,35	16,50	844,9	0,8176
Etil miristato	788,45	14,87	957,46	0,9224



A Tabela 4.28 mostra os resultados obtidos para a correlação dos ELV's binários etanol-etil laurato e etanol-etil miristato utilizando as equações de estado de Peng-Robinson e CPA-PR.

A combinação de parâmetros  $T_c$  do MJR,  $P_c$  do MMG e  $\omega$  da RP apresentou bons resultados para a EDEC de Peng-Robinson para a representação das moléculas de etil miristato e etil laurato no ELV binário com etanol. Quanto à utilização da equação CPA-PR, os resultados obtidos para este ELV indicam que a inclusão do termo de associação não favorece a correlação dos dados experimentais utilizando a equação de Peng-Robinson, diferente do que havia sido observado para o sistema metanol-MO. Outros sistemas devem ser avaliados para que uma conclusão efetiva seja obtida a respeito da equação CPA-PR nestes sistemas.

Tabela 4.28 – Resultados para os ELV's binários etanol(1)-etil laurato(2) e etanol(1)-etil miristato(2) utilizando para o éster  $T_c$  estimada pelo MJR,  $P_c$  estimada pelo MMG e  $\omega$  estimado pela RP nas equações de Peng-Robinson e CPA-PR

Estimado pela RI nas equações de Peng Robinson e CPA-PR									
Substância (2)	T [K]	PR				CPA-PR			
		k <sub>ij</sub>	DMR [%]		MDMR [%]	k <sub>ij</sub>	DMR [%]		MDMR [%]
			P	y <sub>1</sub>			P	y <sub>1</sub>	
Etil laurato	493	0,0053	0,65	0,46	0,56	-0,3498	11,30	1,83	6,57
	523	0,0087	1,84	1,50	1,67	-0,2799	4,14	2,12	3,13
	543	0,0124	2,49	2,66	2,57	-0,1852	4,71	3,99	4,35
Etil miristato	493	- 0,0009	0,94	0,08	0,51	-0,3228	11,93	1,12	6,52
	523	0,0071	0,72	0,43	0,58	-0,2413	4,70	3,45	4,08
	543	0,0109	1,68	0,76	1,22	-0,1483	7,09	3,00	5,04

O DMR[%] na pressão utilizando a Eq. CPA-PR é menor na proximidade do ponto crítico do álcool, mas ainda é um desvio superior ao obtido utilizando a equação de PR. A Figura 4.9 compara o ajuste obtido os sistemas envolvendo etanol-etil laurato utilizando as equações de estado de PR e CPA-PR.

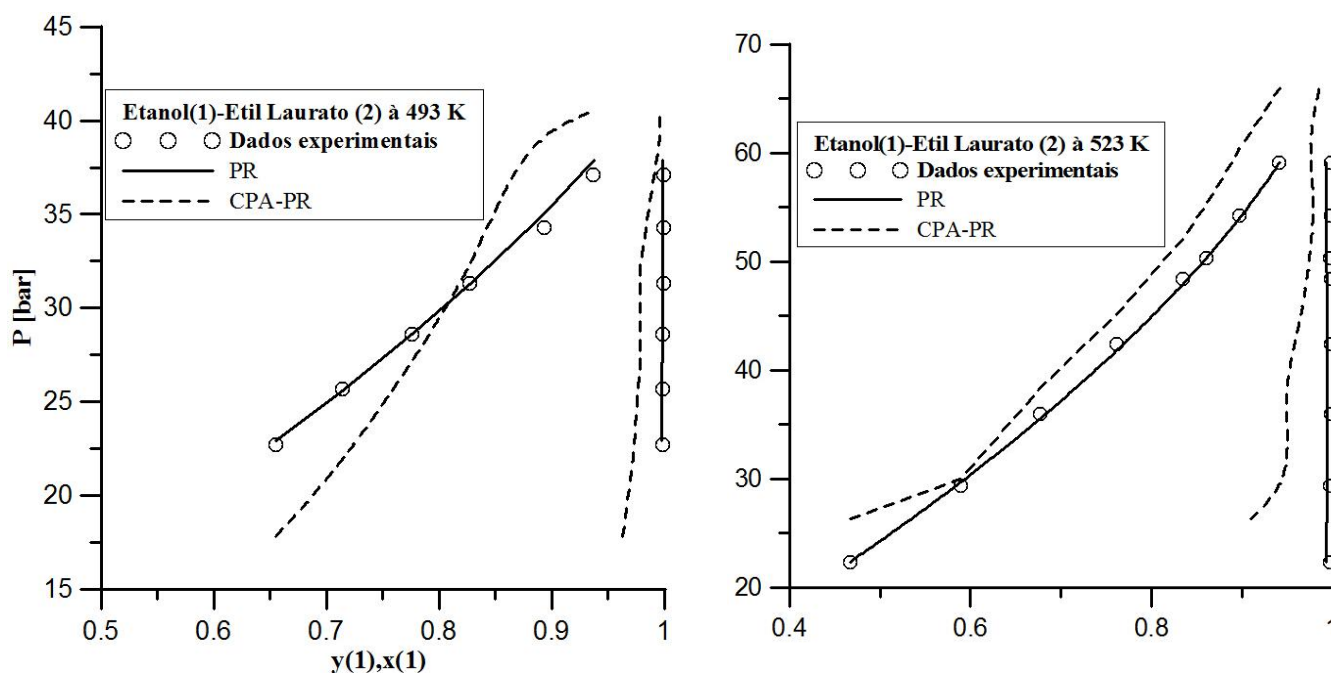


Figura 4.9 – Resultados obtidos para o ELV etanol(1)-etil laurato(2) à 493 e 523 K utilizando a equação de Peng-Robinson e CPA-PR para a combinação de  $T_c$  estimado pelo MJR e  $P_c$  estimado do MMG e  $\omega$  estimado pela regra de Pitzer para representação do éster

#### 4.1.6.2. ELV de sistemas envolvendo triglicerídeos

Os resultados para a correlação do ELV experimental pela equação de Peng-Robinson para a mistura  $\text{CO}_2$ -trioleína são apresentados nas Tabelas 4.29, 4.30 e 4.31. Para a análise dos desvios foi considerada a incerteza na medida máxima de 1% na pressão e 5% na fração molar da fase gasosa.

Nos cálculos realizados, para as pressões críticas do MJR e MCG (menores módulos) a correlação não foi adequada para o valor da fração molar da fase gasosa tendendo para o valor da fração molar da fase líquida (solução trivial) ou observou-se incapacidade em convergir pontos de altas pressões.

As combinações apresentadas são aquelas que apresentam módulos altos do fator acêntrico (vide Tabela 4.14) e maiores pressões estimadas para os triglicerídeos (MMG – vide Tabela 4.5). Além disso, a RHP apresenta correlação razoável para os dados experimentais. Pode ser observado que a combinação do MMG para estimação de  $T_c$  e  $P_c$  com o  $\omega$  de RKL apresenta boa correlação com os dados de ELV  $\text{CO}_2$ -TO.

Tabela 4.29 – Resultados para correlação do ELV CO<sub>2</sub>(1)-TO(2) utilizando a equação de Peng-Robinson com combinação de  $T_c$  do MJR e  $P_c$  do MMG e fator acêntrico calculado pela RP representando triglicerídeos

$T$ [K]	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
		$P$	$y_1$	
315	-0,0343	15,76	0,01	7,89
325,9	-0,0369	21,91	0,01	10,96

Tabela 4.30 – Resultados para correlação do ELV CO<sub>2</sub>(1)-TO(2) utilizando a equação de Peng-Robinson com combinação de  $T_c$  do MCG e  $P_c$  do MMG e fator acêntrico calculado pela RKL representando triglicerídeos

$T$ [K]	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
		$P$	$y_1$	
315	0,0783	1,66	0,01	0,83
325,9	0,0905	1,82	0,01	0,91

Tabela 4.31 - Resultados para correlação do ELV CO<sub>2</sub>(1)-TO(2) utilizando a equação de Peng-Robinson com combinação de  $T_c$  e  $P_c$  do MMG e fator acêntrico calculado pela RHP representando triglicerídeos

$T$ [K]	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
		$P$	$y_1$	
315	0,0258	10,18	0,15	5,16
325,9	0,0247	20,96	0,12	10,54

As Figuras 4.10 e 4.11 representam graficamente os resultados obtidos para correlação da fase gasosa expressos nas Tabelas 4.29 à 4.31.

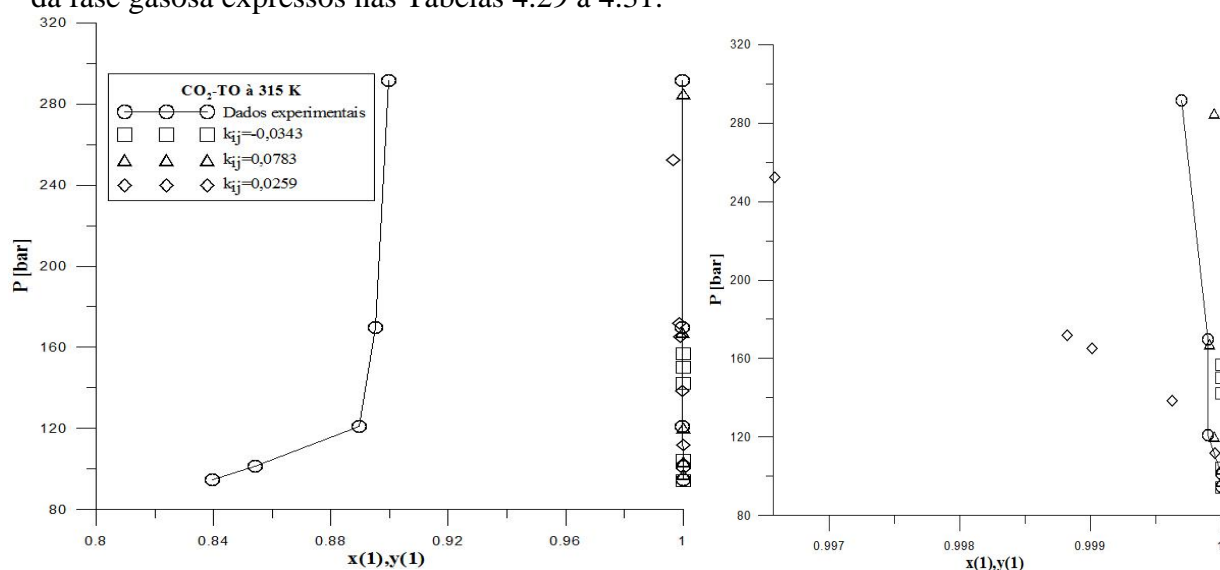


Figura 4.10 – Resultados obtidos para o ELV CO<sub>2</sub>(1)-TO(2) à 315 K utilizando a equação de Peng-Robinson para diversas combinações de  $T_c$  e  $P_c$  e  $\omega$  utilizando a equação de PR

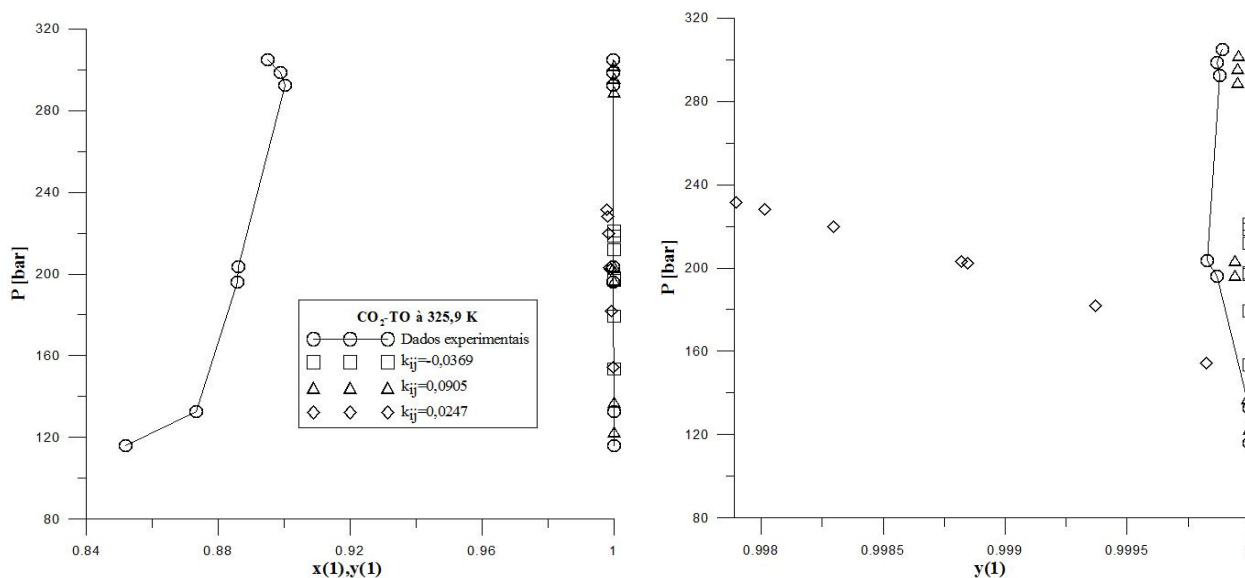


Figura 4.11 – Resultados obtidos para o ELV CO<sub>2</sub>(1)-TO(2) à 325,9 K utilizando a equação de Peng-Robinson para diversas combinações de  $T_c$  e  $P_c$  e  $\omega$  utilizando a equação de PR

A seguir, serão apresentados os resultados para o sistema metanol-trioleína, os dados experimentais são os obtidos por Glisic *et al.* (2007). Trata-se de um sistema pseudobinário, pois os dados experimentais obtidos pelos autores foram para a mistura metanol-óleo de girassol. Esses autores modelaram o sistema com a molécula de trioleína representando o óleo e obtiveram bons resultados, razão pela qual no presente trabalho o ELV também será considerado como binário. Nestes dados experimentais, a incerteza na medida na pressão é menor que 4% e na fração molar da fase gasosa é menor que 5%.

A Tabela 4.32 apresenta os resultados obtidos na correlação do ELV metanol-trioleína utilizando a equação de Peng-Robinson com diferentes combinações de  $T_c$  e  $P_c$  com o fator acêntrico calculado pela regra de Pitzer - RP. Já a Tabela 4.33 mostra as combinações de  $T_c$  e  $P_c$  para as quais o algoritmo convergiu com o fator acêntrico pela RKL.

Foi observado que apesar da grande diferença entre os valores de temperatura crítica estimados para a trioleína pelos MJR, MCG e MMG o efeito no ELV com o metanol não é significativo.

Analisando-se em conjunto os sistemas binários envolvendo trioleína e CO<sub>2</sub> e trioleína e metanol, escolheu-se que a combinação  $T_c$  do MCG e  $P_c$  do MMG em conjunto com a RKL para a representação da trioleína.

Tabela 4.32 - Resultados obtidos nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor metanol(1)-trioleína(2) utilizando diferentes combinações de  $T_c$  e  $P_c$  com  $\omega$  estimado pela regra de Pitzer com equação de Peng-Robinson

$T$ [K]	Método para $T_c$	Método para $P_c$	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
				$P$	$y_1$	
473	MMG	MMG	-0,1749	1,48	0,01	0,75
	MJR	MMG	-0,0229	2,21	0,03	1,12
	MCG	MMG	-0,2332	2,44	0,17	1,30
	MMG	MJR	-0,1364	2,91	0,03	1,47
	MMG	MCG	-0,1225	1,84	0,03	0,93
483	MMG	MMG	-0,2265	1,17	0,04	0,60
	MJR	MMG	-0,0371	3,75	0,01	1,88
	MCG	MMG	-0,2765	1,71	0,21	0,96
	MMG	MJR	-0,1622	1,46	0,01	0,73
	MMG	MCG	-0,1540	1,50	0,01	0,75
493	MMG	MMG	-0,4899	5,91	0,02	2,96
	MJR	MMG	-0,0710	2,12	0,02	1,07
	MCG	MMG	-0,6074	6,12	0,03	3,07
	MMG	MJR	-0,2414	4,47	0,02	2,25
	MMG	MCG	-0,2532	4,65	0,02	2,33
503	MMG	MMG	-0,3213	8,94	0,04	4,49
	MJR	MMG	-0,0985	5,44	0,02	2,73
	MCG	MMG	-0,335	9,85	1,17	5,51
	MMG	MJR	-0,2116	5,68	0,02	2,85
	MMG	MCG	-0,2118	6,64	0,03	3,33

Tabela 4.33 - Resultados obtidos nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor metanol(1)-trioleína(2) utilizando diferentes combinações de  $T_c$  e  $P_c$  com  $\omega$  estimado pela regra de Kesler-Lee com equação de Peng-Robinson

$T$ [K]	Método para $T_c$	Método para $P_c$	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
				$P$	$y_1$	
473	MJR	MMG	-0,1136	1,45	0,25	0,85
	MCG	MMG	-0,0657	1,31	0,03	0,67
483	MCG	MMG	-0,1200	1,94	0,01	0,97
493	MCG	MMG	-0,2980	5,71	0,02	2,87
503	MJR	MMG	-0,1108	8,63	0,68	4,65
	MCG	MMG	-0,2500	10,92	0,03	5,47

A Tabela 4.34 mostra os resultados observados na correlação do ELV metanol-trioleína utilizando PR e CPA-PR.

Tabela 4.34 – Resultados obtidos para o ELV metanol(1)-trioleína(2) utilizando a equação de Peng-Robinson e CPA-PR para a combinação de  $T_c$  estimado pelo MCG e  $P_c$  estimado pelo MMG e  $\omega$  estimado pela RKL para representação do triglicerídeo

$T$ [K]	PR				CPA-PR			
	$k_{ij}$	DMR P [%]	DMR $y_1$ [%]	MDMR [%]	$k_{ij}$	DMR P [%]	DMR $y_1$ [%]	MDMR [%]
473	-0,0657	1,31	0,03	0,67	0,2022	8,93	0,39	4,66
483	-0,1200	1,94	0,01	0,97	0,3621	2,32	0,02	1,17
493	-0,2980	5,71	0,02	2,87	0,3502	1,43	0,11	0,77
503	-0,2500	10,92	0,03	5,47	0,3689	4,24	0,24	2,22

Observando-se a Tabela 4.34 pode ser notado que para menores temperaturas a equação de Peng-Robinson apresenta os mais baixos DMR totais, enquanto que em altas temperaturas a equação CPA-PR apresenta os menores DMR totais. Para as altas temperaturas avaliadas, o metanol puro apresenta-se em estado subcrítico (503 K), então é provável que a inclusão do termo de associação incremente a predição em condições próximas do ponto crítico do álcool.

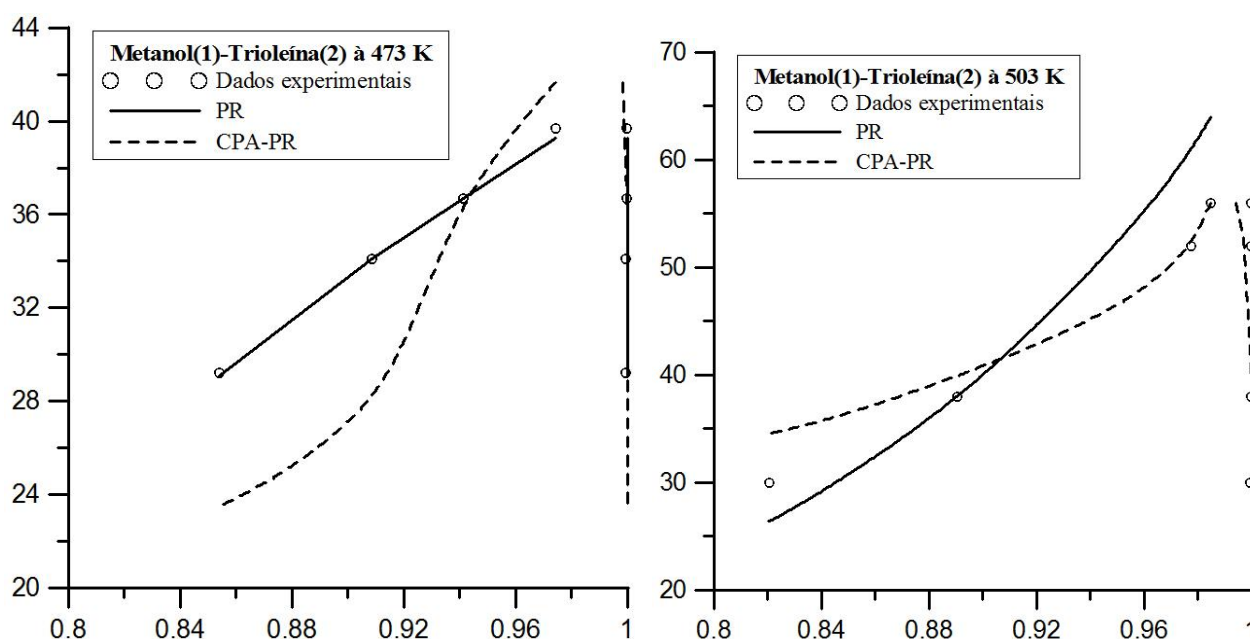


Figura 4.12 – Resultados obtidos para o ELV metanol(1)-trioleína(2) à 473 e 503 K utilizando a equação de Peng-Robinson e CPA-PR para a combinação de  $T_c$  estimado pelo MCG e  $P_c$  estimado do MMG e  $\omega$  estimado pela regra de Kesler-Lee para representação do triglicerídeo

Uma vez escolhido o conjunto de parâmetros que representa a molécula de triglicerídeo,  $T_c$  do MCG e  $P_c$  do MMG em conjunto com RKL, os sistemas de tripalmitina - TP e tristearina - TE em ELV com  $\text{CO}_2$  foram modelados, considerando a pressão experimental de até 400 bar. Os desvios obtidos são apresentados na Tabela 4.35. Os dados experimentais avaliados têm incerteza na medida de pressão e de fração molar da fase gasosa de 1% e 5% respectivamente. Os resultados não foram igualmente precisos como no sistema  $\text{CO}_2$ -TO, contudo, o caráter não ideal dos sistemas faz com que os resultados sejam considerados ainda satisfatórios para a correlação com 1 parâmetro ajustável.

Tabela 4.35 – Ajustes ao ELV binário  $\text{CO}_2(1)$ -TP(2) utilizando a equação de Peng-Robinson

Sistema (1)-(2)	$T_c(2)$ [K]	$P_c(2)$ [bar]	$\alpha(2)$ [-]	$T$ [K]	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMD [%]
						$P$	$y_1$	
CO <sub>2</sub> – tripalmitina	958,8	7,29	1,4142	333	0,0338	26,87	0,29	13,58
				353	0,0668	11,32	0,03	5,67
CO <sub>2</sub> – tristearina	976,93	7,32	1,5736	333	0,0451	31,56	0,15	15,86
				353	0,0507	7,82	0,13	3,98

#### 4.1.6.3. ELV de sistemas contendo glicerol

Os resultados obtidos para a equação de Peng-Robinson correlacionando o ELV entre dióxido de carbono e glicerol utilizando diversas combinações entre  $T_c$  e  $P_c$  calculando o fator acêntrico estimado pelas RP, RKL e RHP são apresentados nas Tabelas 4.36, 4.37 e 4.38 respectivamente. Os dados experimentais avaliados apresentam incerteza na medida máxima de 1% na pressão de equilíbrio e 5% na fração molar da fase gasosa.

Para o sistema  $\text{CO}_2$ -GLI as combinações utilizadas ofereceram ajustes próximos. Para a RP pode-se notar, em geral, melhores ajustes quando se utiliza a pressão crítica do MMG, enquanto que para a RKL os ajustes são uniformes. A RHP apresenta resultados similares à RKL. Assim como no sistema  $\text{CO}_2$ -ésteres e  $\text{CO}_2$ -triglicerídeos, o ajuste depende intrinsecamente do parâmetro de interação binária, sendo que flutuações mínimas deste parâmetro levam o algoritmo a soluções não físicas ou mesma à divergência. Sendo assim, para o sistema binário  $\text{CO}_2$ -glicerol a qualidade do ajuste está condicionada ao conhecimento do parâmetro de interação binária.

Tabela 4.36 – Resultados obtidos nos cálculos do ELV CO<sub>2</sub>(1)-glicerol(2) utilizando diferentes combinações de  $T_c$  e  $P_c$  com  $\omega$  estimado pela RP com equação de Peng-Robinson

T [K]	Método para $T_c$	Método para $P_c$	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
				$P$	$y_1$	
313,15	MMG	MMG	0,3318	5,25	1,72	3,49
	MJR	MMG	0,2861	5,90	1,16	3,53
	MCG	MMG	0,3553	10,73	2,11	6,42
	MMG	MJR	0,3747	17,33	2,65	9,99
	MMG	MCG	0,1924	10,54	0,18	5,34
353,15	MMG	MMG	0,3954	9,88	2,29	6,09
	MJR	MMG	0,3428	7,24	1,27	4,25
	MCG	MMG	0,4232	11,29	3,04	7,17
	MMG	MJR	0,4443	12,35	3,85	8,10
	MMG	MCG	0,2494	5,58	0,16	2,87

Tabela 4.37 – Resultados obtidos nos cálculos do ELV CO<sub>2</sub>(1)-glicerol(2) utilizando diferentes combinações de  $T_c$  e  $P_c$  com  $\omega$  estimado pela RKL com equação de Peng-Robinson

T [K]	Método para $T_c$	Método para $P_c$	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
				$P$	$y_1$	
313,15	MMG	MMG	0,0358	13,31	0,07	6,69
	MJR	MMG	0,0664	12,90	0,09	6,50
	MCG	MMG	0,0211	13,37	0,06	6,72
	MMG	MJR	0,0206	13,41	0,07	6,74
	MMG	MCG	0,1249	11,80	0,06	5,93
353,15	MMG	MMG	0,0810	6,75	0,07	3,41
	MJR	MMG	0,1101	6,59	0,09	3,34
	MCG	MMG	0,0676	6,89	0,06	3,48
	MMG	MJR	0,0651	7,09	0,07	3,58
	MMG	MCG	0,1778	5,35	0,05	2,70



Tabela 4.38 - Resultados obtidos nos cálculos do ELV CO<sub>2</sub>(1)-glicerol(2) utilizando a combinação de  $T_c$  e  $P_c$  estimados pelo MMG e  $\omega$  estimado pela RHP com equação de Peng-Robinson

$T$ [K]	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
		$P$	$y_1$	
313,15	0,1152	12,43	0,26	6,35
353,15	0,1626	6,15	0,23	3,19

Os resultados obtidos para a equação de Peng-Robinson correlacionando o ELV entre metanol e glicerol utilizando diversas combinações entre  $T_c$  e  $P_c$  calculando o fator acêntrico estimado pelas RP e RKL são apresentados nas Tabelas 4.39 e 4.40, respectivamente. O fator acêntrico de Han-Peng apresentou desvios similares aos obtidos utilizando a RKL e os resultados não são apresentados. Os dados experimentais avaliados possuem incertezas nas medidas máximas na pressão e na fração molar da fase gasosa de 4% e 5% respectivamente.

Para a RP só foi possível correlacionar os dados experimentais à 493 K. Para as demais temperaturas utilizando as combinações expressas na Tabela 4.14, o sistema convergiu o valor da fração molar da fase gasosa ( $y_1$ ) para o valor da fração molar da fase líquida ( $x_1$ ) e a pressão para a estimativa inicial obtendo então uma solução trivial independente de  $k_{ij}$ .

Tabela 4.39– Resultados obtidos nos cálculos do ELV metanol(1)-glicerol(2) utilizando diferentes combinações de  $T_c$  e  $P_c$  com  $\omega$  estimado pela RP com equação de Peng-Robinson

$T$ [K]	Método para $T_c$	Método para $P_c$	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
				$P$	$y_1$	
493	MJR	MMG	0,0513	3,01	10,54	6,77
	MCG	MMG	-0,0134	3,32	16,13	9,73
	MMG	MJR	-0,0294	3,43	17,03	10,23
	MMG	MCG	0,0823	2,70	4,14	3,42

Nota-se que o uso da equação de Peng-Robinson com RKL apresenta menores DMR totais percentuais utilizando as combinações: MJR para estimação de  $T_c$ , MMG para estimação de  $P_c$ . Sendo assim, esta será a combinação para representação das propriedades do glicerol, tendo em vista que foram obtidos desvios homogêneos no ELV CO<sub>2</sub>-GLI.

Tabela 4.40 – Resultados para a correlação do ELV entre metanol(1)-glicerol(2) utilizando diferentes combinações de  $T_c$  e  $P_c$  com fator acêntrico estimado pela RKL.

$T[K]$	Método para $T_c$	Método para $P_c$	$k_{ij}$	DMR [%]		MDMR [%]
				$P$	$y_1$	
493	MJR	MMG	0,0454	2,55	2,07	2,31
	MCG	MMG	0,0428	2,61	2,32	2,47
	MMG	MJR	0,0381	2,60	2,21	2,40
	MMG	MCG	0,0705	2,50	2,26	2,37
523	MJR	MMG	0,0436	1,84	4,60	3,22
	MCG	MMG	0,0432	1,84	5,47	3,65
	MMG	MJR	0,0372	1,87	5,10	3,49
	MMG	MCG	0,0753	1,62	5,21	3,42
543	MJR	MMG	0,0537	0,27	7,59	3,93
	MCG	MMG	0,0539	0,29	9,46	4,87
	MMG	MJR	0,0472	0,34	8,68	4,51
	MMG	MCG	0,091	0,63	9,06	4,84
573	MJR	MMG	0,0354	0,64	13,66	7,15
	MCG	MMG	0,0311	1,17	17,85	9,51
	MMG	MJR	0,0249	0,85	16,14	8,49
	MMG	MCG	0,0832	1,80	16,95	9,37

Para o uso da equação CPA para representar o glicerol é necessária a estimação dos parâmetros da parte de associação desta equação de estado.

Inicialmente, utilizando o *software* PE tentou-se fixar os parâmetros referentes à contribuição física (Peng-Robinson) estimados pelos métodos de contribuição de grupos e apenas regredir os outros dois parâmetros responsáveis pela contribuição química ( $\epsilon^{AB}/k$  e  $\beta$ ). Os parâmetros obtidos não tiveram sentido físico. Então, os cinco parâmetros da equação de estado foram regredidos. Os resultados são apresentados na Tabela 4.41.

Os parâmetros apresentados na Tabela 4.41 foram utilizados para correlacionar o ELV metanol-glicerol pela equação CPA-PR. Os resultados são apresentados na Tabela 4.42.

Tabela 4.41 – Parâmetros da equação CPA-PR e desvio médio relativo na pressão de saturação e densidades de líquidos para o glicerol

$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$\omega$ [-]	$\varepsilon^{AB}/k$ [K]	$\beta^*10^4$ [-]	DMR [%] $P^{vp}$	DMR [%] $\rho^{liq}$
669,77	62,80	0,7889	2377,43	1846,00	0,99	0,47

Tabela 4.42 – Resultados obtidos para o ELV metanol(1)-glicerol(2) utilizando a equação de Peng-Robinson e CPA-PR para a combinação de  $T_c$  estimado pelo MJR e  $P_c$  estimado pelo MMG e  $\omega$  estimado pela RKL para representação do glicerol

$T$ [K]	PR				CPA-PR			
	$k_{ij}$	DMR $P$ [%]	DMR $y_1$ [%]	MDMR [%]	$k_{ij}$	DMR $P$ [%]	DMR $y_1$ [%]	MDMR [%]
493	0,0454	2,55	2,07	2,31	0,0032	4,09	1,31	2,70
523	0,0436	1,84	4,60	3,22	0,0001	7,77	3,56	3,56
543	0,0537	0,27	7,59	3,93	0,0028	11,19	3,10	7,15
573	0,0354	0,64	13,66	7,15	0,0048	17,61	4,29	10,95

Comparando-se os resultados obtidos pelas equações de PR e CPA-PR, pode-se notar que a equação CPA-PR minimiza o DMR em comparação a fase vapor enquanto que a equação de PR minimiza o DMR na pressão de equilíbrio. De posse dos melhores parâmetros regredidos pode-se calcular o ponto de bolha para o ELV etanol-glicerol. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.43.

Tabela 4.43 – Resultados obtidos para o ELV etanol(1)-glicerol(2) utilizando a equação de Peng-Robinson e CPA-PR para a combinação de  $T_c$  estimado pelo MJR e  $P_c$  estimado pelo MMG e  $\omega$  estimado pela RKL para representação do glicerol

$T$ [K]	PR				CPA-PR			
	$k_{ij}$	DMR $P$ [%]	DMR $y_1$ [%]	MDMR [%]	$k_{ij}$	DMR $P$ [%]	DMR $y_1$ [%]	MDMR [%]
493	-0,0331	3,58	4,51	4,05	-0,1001	16,00	0,58	8,29
523	-0,0135	3,65	12,09	7,87	-0,1341	10,74	1,85	6,29
543	-0,0211	1,68	17,80	9,74	-0,1101	10,54	2,84	6,69
573	-0,0358	1,61	25,84	13,72	-0,1300	18,93	3,62	11,27

Para o sistema etanol-GLI as observações são semelhantes às aquelas visualizadas para o sistema metanol-GLI: A equação de Peng-Robinson preconiza o ajuste da pressão de equilíbrio enquanto que a equação CPA preconiza o ajuste da fração molar da fase gasosa.

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram os dados experimentais e obtidos utilizando as equações de estado de Peng-Robinson e CPA-PR para os sistemas metanol e etanol-glicerol.

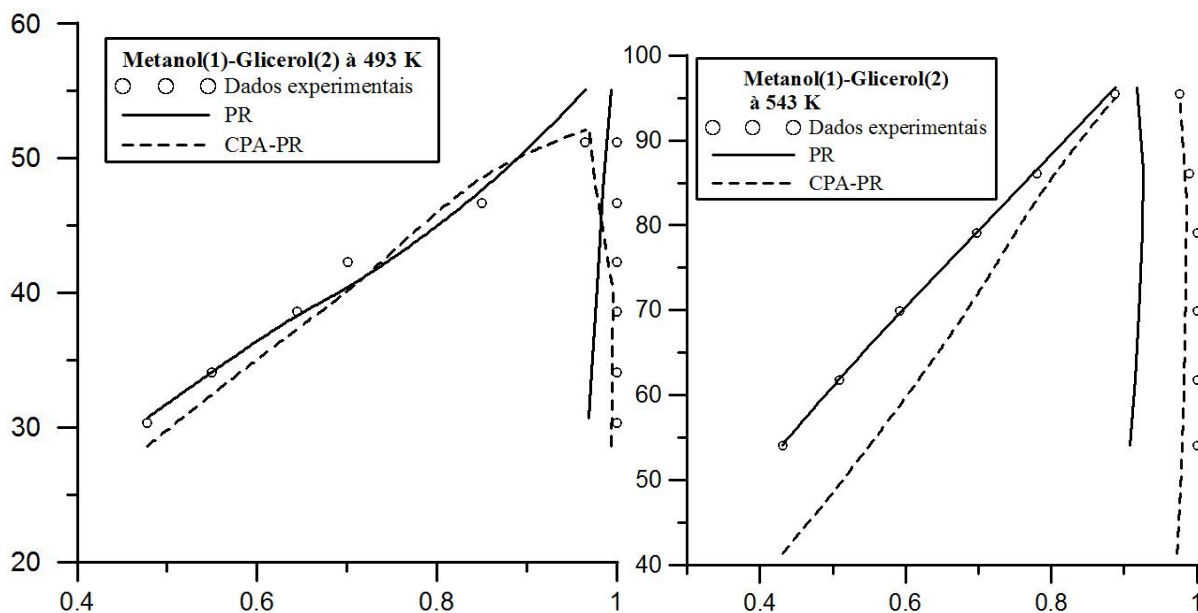


Figura 4.13 – Resultados obtidos para o ELV metanol(1)-glicerol(2) à 493 e 543 K utilizando a equação de Peng-Robinson e CPA-PR para a combinação de  $T_c$  estimado pelo MJR e  $P_c$  estimado do MMG e  $\omega$  estimado pela regra de Kesler-Lee para representação do glicerol

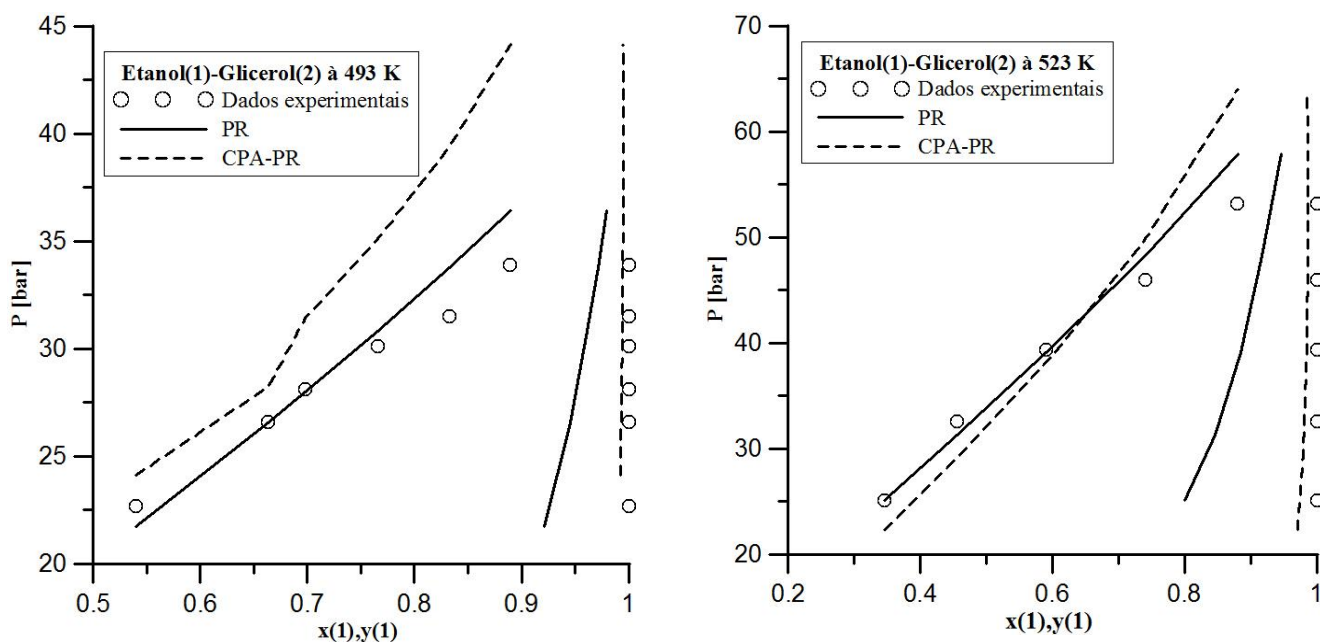


Figura 4.14 – Resultados obtidos para o ELV etanol(1)-glicerol(2) à 493 e 523 K utilizando a equação de Peng-Robinson e CPA-PR para a combinação de  $T_c$  estimado pelo MJR e  $P_c$  estimado do MMG e  $\omega$  estimado pela regra de Kesler-Lee para representação do glicerol

- COROLÁRIO 1

Nos itens anteriores foi mostrado que:

- ✓ A temperatura normal de ebulição pode ser calculada com precisão razoável pelo MMP, MCG ou pelo MMG, sendo que neste trabalho o MMG foi selecionado;
- ✓ Caso estejam disponíveis dados experimentais de densidade de líquidos e pressão de saturação pode-se estimar as propriedades do ponto crítico (temperatura e pressão) e fator acêntrico por regressão destes dados com boa representação destas propriedades para substâncias puras;
- ✓ O melhor conjunto de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  que representam os fluidos puros nem sempre representa o melhor conjunto de parâmetros para representação de misturas em equilíbrio de fases a altas pressões utilizando a equação de Peng-Robinson e CPA-PR com a regra de mistura de van der Waals;
- ✓ Para cálculo de volumes críticos, os métodos MA, MJR, MCG e MMG são praticamente equivalentes;
- ✓ Utilizando a regra clássica de van der Waals com 1 parâmetro na equação de Peng-Robinson para cálculos de bolha de ELV's binários, pode-se observar que o parâmetro de interação binária compensa no resultado final, até certo limite, flutuações nos valores de temperatura e pressão críticas além do fator acêntrico;
- ✓ A equação de estado CPA-PR para as substâncias estudadas não apresentou aprimoramento significativo do ajuste do ponto de bolha em relação à equação Peng-Robinson para sistemas que envolveram uma substância associativa e outra não associativa; Já para os sistemas envolvendo duas substâncias associativas, a cúbica com parte de associação aprimorou o ajuste do valor da fração molar da fase gasosa, contudo, ofereceu ajustes menos expressivos para a pressão de equilíbrio;
- ✓ Para estimação de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  de triglicerídeos foram selecionados o uso dos métodos MCG, MMG e RKL respectivamente; para ésteres MJR, MMG e RP e para o glicerol MJR, MMG e RKL, sendo que, para o MJR é utilizada sua própria temperatura normal de ebulição.

A Tabela 4.44 mostra os dados de temperatura e pressão crítica e fator acêntrico selecionados considerando a representação em ELV a alta pressão para as substâncias avaliadas neste trabalho. Estes parâmetros foram utilizados em cálculos posteriores de diagramas de fases e de equilíbrio químico.

Tabela 4.44 – Corolário de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  selecionados para cálculos de equilíbrio químicos para triglicerídeos, ésteres e glicerol

Subst.	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$\omega$ [-]	Subst.	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$\omega$ [-]
TP	958,8	7,29	1,4142	ML	875,31	13,37	1,1158
TE	976,93	7,32	1,5736	MLL	884,05	13,54	1,1416
TO	977,88	7,52	1,6386	EP	835,00	13,59	1,0192
TL	978,82	7,25	1,6155	EE	883,43	12,57	1,1077
TLL	979,76	7,36	1,6644	EO	890,97	12,71	1,1314
MP	811,52	14,19	0,9724	EL	898,87	12,87	1,1526
ME	858,95	13,05	1,0648	ELL	907,14	13,01	1,1789
MO	866,94	13,21	1,0896	GLI	657,83	67,84	0,9338

#### 4.1.7. Capacidade Calorífica de Líquidos

Foram encontrados na literatura apenas dados para trioleína - TO, tripalmitina - TP, tristearina - TE, metil palmitato - MP e metil estearato - ME. A referências para os triglicerídeos é de Morad *et al.* (2000), para os ésteres metílicos : Bommel *et al.* ( 2004) e para o glicerol: Vargaftik, 1975. As incertezas nas medidas experimentais são menores que 5%.

A Tabela 4.45 mostra os parâmetros para cálculo de capacidade calorífica de gases ideais utilizando os métodos de Joback-Reid - MJR e de Rihani-Doraiswamy - MRD para triglicerídeos, ésteres e glicerol. A representa o termo independente do polinômio da capacidade calorífica, B o termo linear, C o termo quadrático e D o termo cúbico.

A Tabela 4.46 mostra os desvios obtidos em relação aos dados experimentais consultados na literatura. Nas colunas que explicitam os desvios médios relativos (DMR's) estão computados entre parênteses os valores mínimos (*min*) e máximos (*máx*) de desvios. A temperatura crítica e o fator acêntrico utilizados são os obtidos pelas melhores combinações que representam as moléculas em misturas.

Tabela 4.45 – Parâmetros do polinômio de  $C_{pG}$  de gases ideais para triglicerídeos, ésteres e glicerol em  $J.mol^{-1}K^{-1}$  para o MJR e  $cal.mol^{-1}K^{-1}$  para o MRD

Subst.	MJR				MRD			
	A	B	$C*10^3$	$D*10^7$	A	B	$C*10^4$	$D*10^7$
TP	31,07	4,69	-2,47	4,24	23,87	1,07	-5,60	0,98
TE	25,62	5,26	-2,80	4,95	26,23	1,20	-6,32	1,14
TO	-16,93	5,32	-3,05	6,38	14,50	1,18	-6,31	1,14
TL	-59,47	5,38	-3,3	7,80	2,77	1,17	-6,30	1,15
TLL	-102,02	5,44	-3,16	7,16	26,17	0,99	-4,5	0,28
MP	12,84	1,56	-0,81	1,34	9,48	0,35	-1,78	0,29
ME	11,03	1,75	-0,92	1,58	10,26	0,40	-2,02	0,35
MO	-3,16	1,77	-1,00	2,05	6,35	0,39	-2,0	0,35
ML	-17,34	1,79	-1,08	2,53	2,44	0,39	-2,0	0,35
MLL	-31,52	1,81	-1,17	3,00	-1,47	0,38	-2,0	0,36
EP	11,94	1,66	-0,86	1,46	9,87	0,37	-1,9	0,32
EE	10,12	1,85	-0,97	1,70	10,66	0,42	-2,1	0,37
EO	-4,07	1,87	-1,05	2,17	6,75	0,41	-2,1	0,37
EL	-18,25	1,89	-1,14	2,65	2,84	0,41	-2,1	0,38
ELL	-32,43	1,91	-1,22	3,12	-1,07	0,40	-2,1	0,38
GLI	14,35	0,40	-0,23	0,53	16,80	0,07	-0,40	0,08

Tabela 4.46 – Número de pontos experimentais ( $N_p$ ), desvios médios relativos obtidos, desvios mínimos (*min*) e máximos (*máx*) para os métodos de estimação de capacidade calorífica de gases para triglicerídeos, ésteres e glicerol

Substância	Dados experimentais		DMR [%]	
	Intervalo $T$ [K]	$N_p$	MJR (min-máx)	MRD (min-máx)
TP	353-453	6	0,49 (0,08-0,91)	0,42 (0,07-0,80)
TE	353-453	6	1,24 (0,52-2,45)	0,79 (0,05-1,63)
TO	333-453	7	7,29 (12,62-2,04)	1,19 (0,01-2,26)
MP	303-353	6	2,40 (2,15-2,51)	3,09 (2,98-3,16)
ME	320-350	4	2,27 (2,16-2,37)	3,19 (2,93-3,34)
GLI	293-513	12	9,77 (1,12-22,43)	12,85 (1,22-36,10)

Os métodos MJR e MRD são próximos quanto à estimativa da capacidade calorífica de líquidos em conjunto com a equação de Bondi. A Figura 4.15 mostra o ajuste da capacidade calorífica calculada e experimental para triglicerídeos líquidos. O método de Zong apresentou desvios nulos para trioleína, tripalmitina e tristearina.

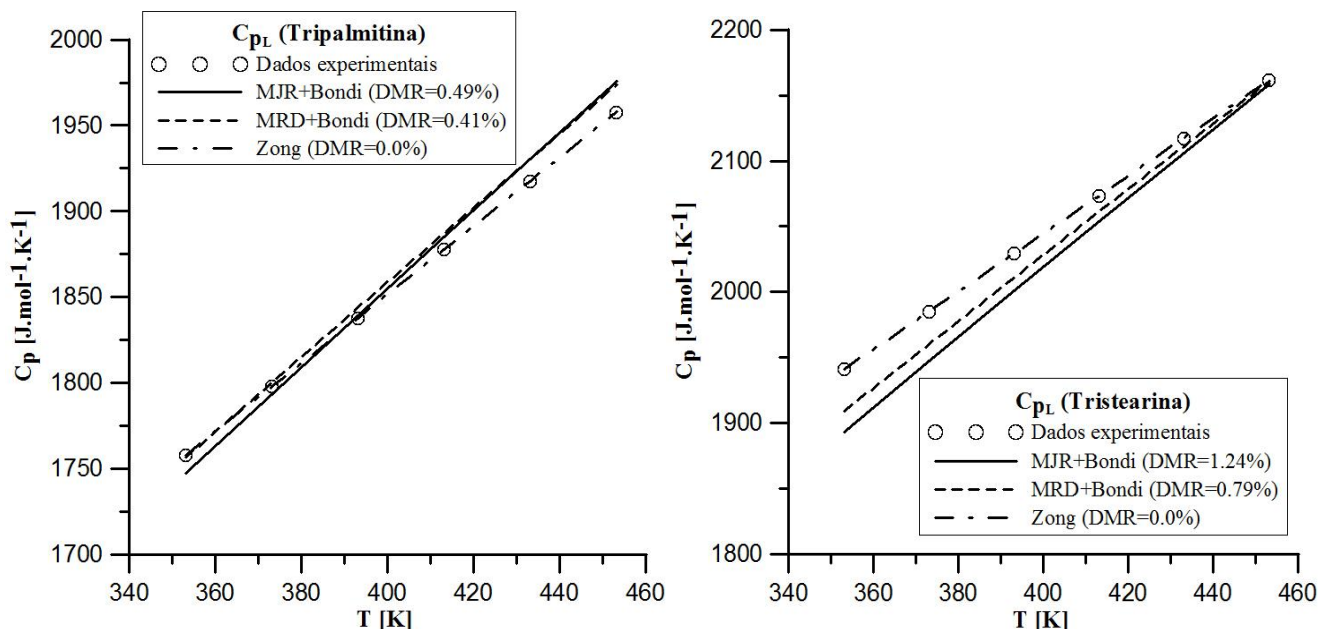


Figura 4.15 – Correlação dos dados experimentais de capacidade calorífica de tripalmitina e tristearina líquidas utilizando os modelos de Joback-Reid e Rihani-Doraiswamy modificados pelo modelo de Bondi e método de Zong

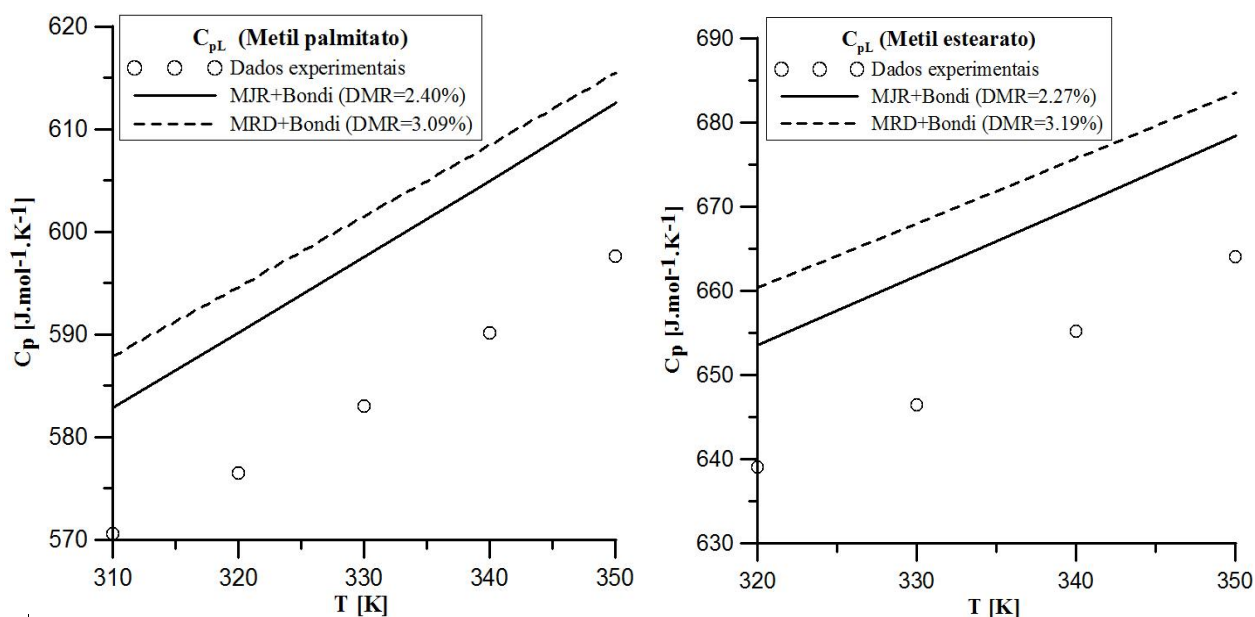


Figura 4.16 – Correlação dos dados experimentais de capacidade calorífica de metil palmitato e metil estearato líquidos utilizando os modelos de Joback-Reid e Rihani-Doraiswamy modificados pelo modelo de Bondi



Ceriani *et al.* (2009) utilizaram a regra de Bondi em conjunto com o MJR para o cálculo da capacidade calorífica de alguns triglicerídeos (trilaurina, trimiristina, tripalmitina e tristearina) e diversos ésteres. Para os triglicerídeos observaram desvio médio de 5,54 (0,15-20,0%) e para os ésteres de 8,49 (11,0-5,41) resultados equivalentes aos obtidos neste trabalho.

#### 4.1.8. Entalpia de Vaporização

Não foram encontrados na literatura dados de entalpia de vaporização de triglicerídeos. Para ésteres e glicerol as correlações de Reidel, Chen, Vetere e Constantinou-Gani (MCG) em conjunto com a equação de Watson foram utilizadas para o cálculo da entalpia de vaporização e os valores foram comparados.

A Tabela 4.47 apresenta a referência bibliográfica consultada de entalpias de vaporização ( $\Delta H^{vap}$ ) de ésteres e glicerol. As incertezas nas medidas experimentais são de, no máximo, 6%.  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  utilizados nos cálculos são aqueles escolhidos para representação das moléculas em ELV's a altas pressões. Não foram encontrados dados para os triglicerídeos.

Tabela 4.47 – Dados experimentais de entalpia de vaporização e desvios quanto os métodos de Constantinou Gani e de Reidel, Chen, Vetere modificados pela equação de Watson

Subst.	T [K]	$\Delta H^{vap}$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	Referência	DMR [%]			
				Reidel +Watson	Chen +Watson	Vetere +Watson	MCG
MP	298	96,2	LIPKIND <i>et</i>	40,61	39,78	38,60	7,32
ME	298	106,1	<i>al.</i> , 2007	50,80	49,36	47,27	7,21
MO	298	106,2		51,43	50,00	47,80	9,11
ML	298	107,8		52,77	51,38	49,08	12,25
MLL	298	110,5		54,54	53,21	50,84	16,14
EP	464,15	90,98	SILVA <i>et</i>	47,77	46,62	45,04	21,96
EE	513,15	101,74	<i>al.</i> , 2011	58,92	57,48	55,17	14,91
EO	513,15	87,61		52,62	50,98	48,18	30,89
EL	513,15	92,93		55,64	54,12	51,38	20,97
GLI	298	85,8	PEDLEY <i>et</i> <i>al.</i> , 1986	82,58	49,37	43,11	7,79
Média				67,13	49,85	45,63	11,72

Analisando a Tabela 4.47, nota-se que o MCG é superior aos demais métodos para todas as substâncias. Contudo, nota-se que para as substâncias em que foi necessária a correção pela equação de Watson o desvio foi significativamente maior, indicando um erro possivelmente acumulado.

Utilizando-se  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  que melhor representam as moléculas de interesse quando puras em cálculos de densidades e pressão de saturação houve um aprimoramento na predição da entalpia de vaporização pelos métodos de Reidel, Chen e Vetere com a equação de Watson, contudo, o método de Constantinou e Gani ainda prevalece nas melhores predições. A Figura 4.17 mostra a qualidade dos ajustes obtidos pelos métodos de estimação de entalpia de vaporização. Nesta Figura que a linha contínua mostrada neste gráfico representa a bissetriz do primeiro quadrante em que o valor predito da propriedade é igual ao valor estimado.

Logo, utilizando o fator acêntrico de RHP o erro obtido utilizando os métodos de Reidel, Chen e Vetere + Watson o valor do desvio médio total diminui de 54,20 para 24,90%. Contudo, o MCG ainda é mais eficiente que estes três métodos.

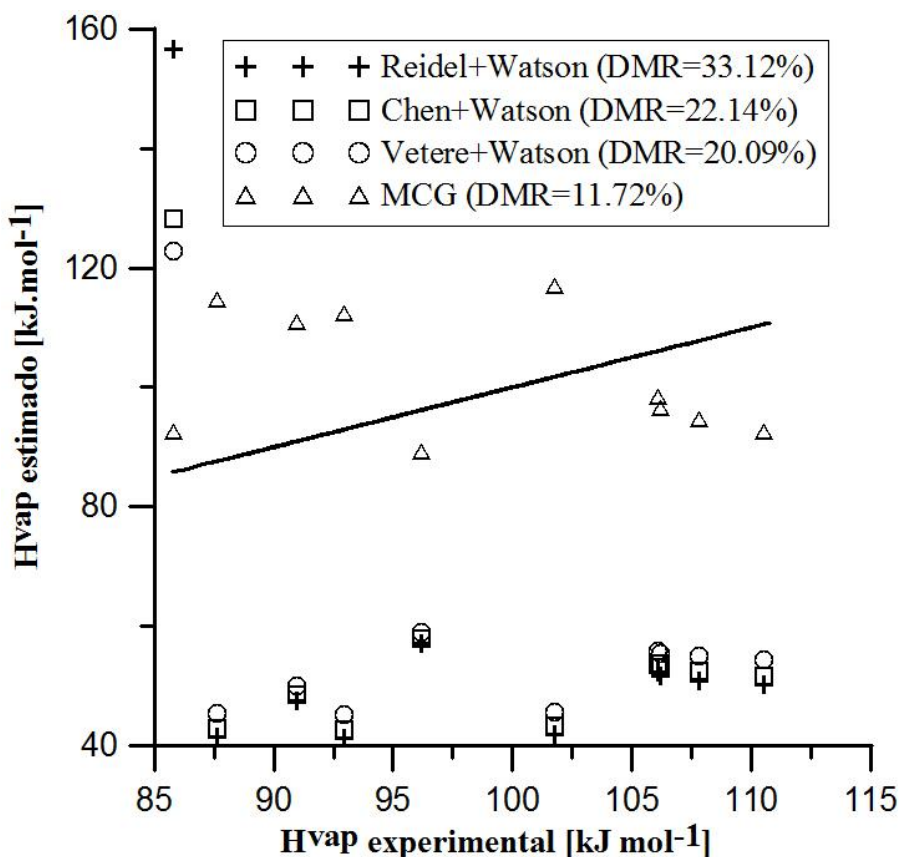


Figura 4.17 – Avaliação qualitativa dos valores de entalpia de vaporização experimentais e estimados pelos métodos de estimação de Constantinou-Gani, Reidel, Chen, Vetere com equação de Watson

Sendo assim, recomenda-se o uso do método de contribuição de grupos para cálculo de entalpia de vaporização, pois este está sujeito apenas às imperfeições do método e não ao erro acumulado da estimativa de propriedades críticas, fator acêntrico e temperatura normal de ebulição.

#### **4.1.9. Entalpia de Formação do Gás no Estado Padrão**

As propriedades estimadas para as substâncias de interesse são apresentadas na Tabela 4.48.

O cálculo de entalpia de vaporização foi realizado com o MCG e para as substâncias que se encontravam sólidas nesta temperatura que são tripalmitina - TP, tristearina - TE, metil palmitato - MP, metil estearato - ME e etil estearato - EE foram obtidos dados de entalpia de fusão das respectivas referências: Berchiesi *et al.* (1976), Domalski e Hearing (1996), Suppes *et al.* (2003) e Matovic *et al.* (2005).

Tabela 4.48 – Entalpias de formação de gás no estado padrão estimadas pelos métodos de Joback-Reid, Constantinou-Gani e Marrero-Gani para triglicerídeos, ésteres e glicerol

Subst.	$H_f^0$ [kJ/mol]			Subst.	$H_f^0$ [kJ/mol]		
	MJR	MCG	MMG		MJR	MCG	MMG
TP	-2053,09	-1984,98	-2039,68	ML	-518,33	-503,882	-521,426
TE	-2176,93	-2109,56	-2164,65	MLL	-401,11	-392,417	-410,104
TO	-1825,27	-1775,16	-1830,69	EP	-732,13	-706,049	-723,241
TL	-1473,61	-1440,77	-1496,72	EE	-773,41	-747,575	-764,899
TLL	-1121,95	-1106,37	-1162,75	EO	-656,19	-636,11	-653,577
MP	-711,49	-685,286	-702,412	EL	-538,97	-524,645	-542,255
ME	-752,77	-726,812	-744,07	ELL	-421,75	-413,18	-430,933
MO	-635,55	-615,347	-632,748	GLI	-567,22	-578,723	-578,311

A Tabela 4.49 apresenta as entalpias de combustão e de fusão consultadas na literatura e o desvio médio relativo em relação à entalpia de formação do gás calculada. A incerteza nas medidas experimentais da entalpia de combustão são menores que 1% e nas entalpias de combustão são menores que 5% para triglicerídeos e ésteres.

Os valores de entalpia de combustão total à 298 K são referentes ao trabalho de Freedman e Bagby (1989), exceto para o glicerol. A entalpia de formação do glicerol líquido foi obtida de Bastos *et al.* (1988), sendo igual à -668,00 kJ.mol<sup>-1</sup> com incerteza menor que 0,2%.

É importante salientar que o erro na estimação dos métodos está sujeito ao erro inicial da entalpia de vaporização do MCG. Em termos gerais, para uma melhor predição da entalpia de formação no estado padrão do gás a melhor estimativa pode ser feita utilizando o MMG. A Figura 4.18 mostra de forma qualitativa o ajuste dos dados calculados aos dados experimentais, sendo que a linha reta mostrada no gráfico é a bissetriz do primeiro quadrante.

Tabela 4.49 – Dados experimentais consultados de entalpia de combustão e fusão e desvios médios relativos quanto à entalpia de formação do gás no estado padrão estimados por diferentes métodos de contribuição de grupos para triglicerídeos, ésteres e glicerol

Subst.	$H_c^0$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^{fus}(T_0)$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	DMR [%]		
			MJR	MCG	MMG
TP	-31605,37	179,37	1,41	1,96	0,75
TE	-35806,03	195,77	17,31	13,68	16,65
TO	-35098,95	-	4,28	6,91	4,00
TL	-34555,04	-	7,85	9,90	6,40
TLL	-34107,36	-	6,12	7,42	2,70
MP	-10669,01	53,82	3,46	7,01	4,69
ME	-11961,84	62,09	4,14	7,44	5,25
MO	-11832,14	-	8,31	11,23	8,71
ML	-11689,89	-	6,02	8,64	5,45
MLL	-11505,79	-	11,20	13,12	9,21
EP	-11367,73	-	4,52	7,92	5,68
EE	-12601,98	53,82	5,49	8,64	6,53
GLI	-	-	2,57	0,60	0,67
Média			6,36	8,04	5,90

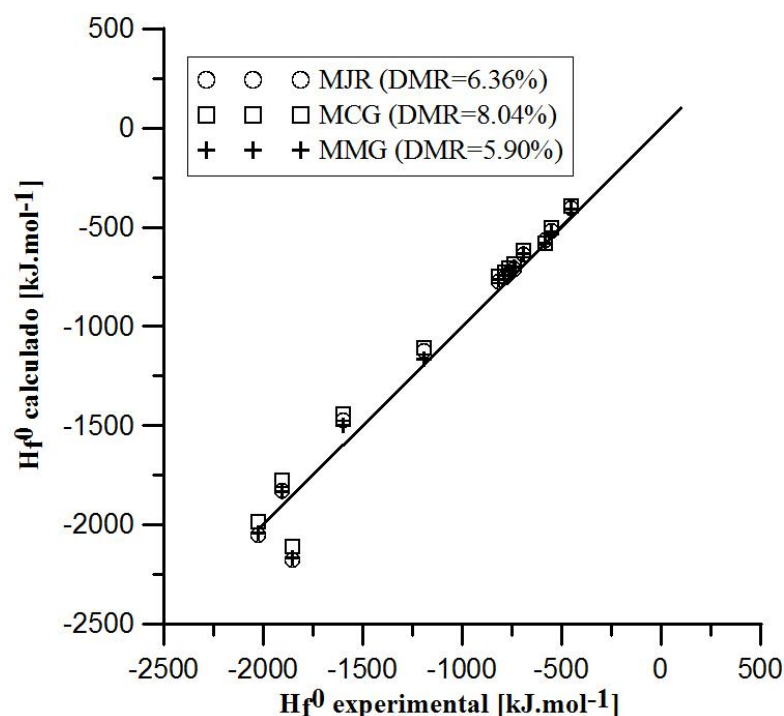


Figura 4.18 – Avaliação qualitativa dos valores de entalpia de formação experimentais e estimados pelos métodos de estimação de Joback-Reid, Constantinou-Gani e Marrero-Gani

#### 4.1.10. Energia de Gibbs de Formação do Gás no Estado Padrão

Trata-se de um dado experimental pouco investigado na literatura. As propriedades estimadas para triglicerídeos, ésteres e glicerol são apresentadas na Tabela 4.50. Os dados obtidos na literatura, as referência bibliográfica e os desvios calculados são apresentados na Tabela 4.51. As incertezas nas medidas experimentais das energia livres de Gibbs avaliadas são menores que 3%.

Tabela 4.50 - Entalpias de formação de gás no estado padrão estimadas pelos métodos de Joback-Reid, Constantinou-Gani e Marrero-Gani para triglicerídeos, ésteres e glicerol

Subst.	$G_f^0$ [kJ/mol]			Subst.	$G_f^0$ [kJ/mol]		
	MJR	MCG	MMG		MJR	MCG	MMG
TP	-555,01	-501,39	-562,67	ML	-40,83	-27,81	-46,93
TE	-504,49	-452,00	-514,29	MLL	39,39	48,63	29,59
TO	-263,83	-222,69	-284,70	EP	-209,69	-188,92	-208,05
TL	-23,17	6,62	-55,12	EE	-192,85	-172,46	-191,93
TLL	217,49	235,94	174,46	EO	-112,63	-96,02	-115,40
MP	-218,11	-197,15	-216,12	EL	-32,41	-19,58	-38,87
ME	-201,27	-180,69	-199,99	ELL	47,81	56,86	37,66
MO	-121,05	-104,25	-123,46	GLI	-438,52	-454,29	-442,74

A energia de Gibbs de formação experimental do glicerol foi inferida a partir da entropia absoluta à 298,15 K de 206,3 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> (WILHOIT *et al.*, 1985) e da entalpia de formação padrão calculada na seção anterior.

Tabela 4.51 – Valores experimentais de energia de Gibbs de formação do gás ideal no estado padrão, referência e desvios obtidos em relação aos valores estimados pelos métodos de Joback-Reid, Constantinou-Gani e Marrero-Gani

Substância	$G_{f(gás)}^0$ [kJ/mol]	Referência	Incerteza na medida	DMR (%)		
				MJR	MCG	MMG
EE	-136,2	BUCALÁ <i>et al.</i> , 2005	< 25%	17,30	29,50	15,27
MO	-117,00	DAUBERT ; DANNER, 1989 <i>apud</i> BUCALÁ <i>et al.</i> , 2005	< 3%	3,46	10,90	5,52
GLI	-424,37	-	< 3%	3,33	7,05	36,27

Devido à escassez de dados e não uniformidade de desvios obtida para as substâncias em questão, não é possível inferir sobre o melhor método. Para cálculos posteriores, será adotado o MJR.

## - COROLÁRIO 2

- Para o cálculo da capacidade calorífica de gases, utilizar o modelo de Zong para triglicerídeos e MJR modificado pelo método de Zong para ésteres e glicerol;
- Para o cálculo da entalpia de vaporização utilizar o MCG;
- Para o cálculo da entalpia de formação do gás no estado padrão utilizar MCG;
- Não foi possível observar um método uniforme para predição da energia de Gibbs do gás no estado padrão, sendo adotado arbitrariamente o MJR para os cálculos posteriores.

## 4.2. ESTIMAÇÃO DE PROPRIEDADES DE MONOGLICERÍDEOS E DIGLICERÍDEOS

Para cálculos de equilíbrio químico considerando as reações intermediárias da transesterificação, são necessários dados críticos, capacidade calorífica, entalpia de formação e energia de Gibbs de formação no estado padrão de diglicerídeos e monoglicerídeos. Devido à escassez de dados para estas substâncias, para o cálculo de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  adotou-se a

combinação utilizada para representar triglicerídeos em ELV a altas pressões para estimação das propriedades de diglicerídeos e monoglicerídeos devido à proximidade dos grupos encontrados nestas moléculas. Demais propriedades foram estimadas pelos melhores métodos de estimação identificados nas seções anteriores. Os dados para dioleína (DO), monooleína (MOO) são apresentados na Tabela 4.52. Os parâmetros para cálculo de capacidade calorífica são referentes ao método de estimação de Joback-Reid (MJR).

No banco de dados DIPPR são encontrados dois dados experimentais de densidade para a DO e dois para o MOO. Utilizando a EDEC de Peng-Robinson para avaliação destes valores de densidade, obteve-se 4,90% de erro para a densidade da DO e 11,09% para a MOO, que as incertezas nas medidas são de no máximo 5%. A Tabela 4.53 mostra os resultados obtidos de densidade ( $\rho^{calc}$ ) e os dados experimentais disponíveis na literatura ( $\rho^{exp}$ ).

Tabela 4.52– Propriedades estimadas para diglicerídeo e monoglicerídeo de oleato

Propriedade	DO	MOO
$T_b$ [K]	781,34	682,27
$T_c$ [K]	920,20	835,06
$P_c$ [bar]	8,53	13,02
$V_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	2260,36	1255,10
$\omega$ [-]	1,3610	1,2249
$\Delta H^{vap}(T_0)$	222,82	157,65
$H_f^0$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	-1413,23	-950,41
$G_f^0$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	-337,38	-390,06
$C_{pG}$	A=15,27 /B=0,81 C=-0,00043 /D=7,909E <sup>-08</sup>	A=16,0371 /B=0,443516 C=-0,00024 / D=4,3714E <sup>-08</sup>

Tabela 4.53 – Correlação da densidade para dioleína e monooleína em diferentes temperaturas

Subst.	$T$ [K]	$\rho^{exp}$	$\rho^{calc}$
		[mol.cm <sup>-3</sup> ]	[mol.cm <sup>-3</sup> ]
DO	295,15	0,00148	0,00148
	308,15	0,00147	0,00146
MOO	293,15	0,00264	0,00234
	308,15	0,00263	0,00234

### 4.3. CONFECCÃO DE CURVAS DO LOCAL GEOMÉTRICO DO PONTO CRÍTICO

Uma curva do local geométrico do ponto crítico, ou simplesmente, “curva crítica” correlaciona  $T_c$  e  $P_c$  variando os componentes da mistura de 0 a 100%. Neste trabalho, estas curvas foram construídas para a mistura reacional de transesterificação no início e no fim da reação visando analisar condições de temperatura, pressão e excesso de álcool que promovem o estado supercrítico da mistura da reação durante toda a reação.

Esta análise antes que cálculos de equilíbrio químico sejam realizados, pois tem-se por hipótese neste trabalho que rendimento na proximidade no equilíbrio químico só podem ser obtidos experimentalmente caso a cinética da reação não esteja limitada pela transferência de massa entre fases em equilíbrio.

Para confecção destas curvas foi calculado o ponto de bolha e o ponto orvalho de várias razões molares de álcool:triglicerídeo. Foram confeccionadas as curvas críticas envolvendo os alcoóis metanol, etanol e 1-propanol. O propanol foi incluído na avaliação com o intuito de fazer inferências entre o ponto crítico das misturas e o tamanho da cadeia do álcool. Os parâmetros necessários para cálculos envolvendo alcoóis são apresentados na Tabela 4.54 e foram obtidos em Poling *et al.* (2001).

Tabela 4.54 – Ponto crítico, fator acêntrico, entalpia de formação e energia de Gibbs para os alcoóis de cadeia curta (Poling *et al.*, 2000)

Álcool	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$\omega$ [-]	$H_f^0$ [kJ/mol]	$G_f^0$ [kJ/mol]
Metanol	512,64	80,97	0,565	-200,94	-162,24
Etanol	513,92	61,48	0,649	-234,95	-167,73
1-propanol	508,30	47,62	0,665	-272,70	-173,32

Neste trabalho, os parâmetros de interação binária foram extrapolados via regressão dos parâmetros obtidos pela modelagem do ELV entre metanol-trioleína modelado na subseção 4.1.6.2 deste trabalho na Tabela 43.

Stepanov *et al.* (2001) também construíram as curvas do local geométrico do ponto crítico das misturas binárias álcoois:trioleína. Estes autores utilizaram SRK para construção de seus diagramas, mas não informaram os parâmetros de interação binária utilizados. No



presente trabalho foi verificado que a construção dos diagramas depende intrinsecamente do parâmetro de interação binária e da estimativa de pressão de equilíbrio inserida no algoritmo de cálculo do ponto de bolha. Para o caso em que estes dados não sejam adequados, o algoritmo encontra uma solução trivial para os problemas de ponto de bolha em pressão, convergindo a fração molar da fase gasosa para o valor da fração molar da fase líquida e a pressão para a estimativa inicial.

Nesta dissertação, as curvas críticas foram construídas apenas para o triglicerídeo trioleína, visto que o ponto crítico dos triglicerídeos estudados são tão próximos que as diferenças nos pontos críticos calculados da mistura com um álcool são pequenas e estão dentro das incertezas das medidas do ELV.

A Figura 4.19 ilustra as curvas binodais para as misturas alcoóis:trioleína para a razão molar de 42:1. A composição das misturas e o ponto crítico de cada uma destas são apresentados nas Tabelas 4.55, 4.56 e 4.57.  $T_{cm}$  e  $P_{cm}$  indicam temperatura e pressão críticas da mistura. Os valores calculados são apresentados em conjunto com os reportados por Stepanov *et al.* (2011). Para a construção das Tabelas 4.55, 4.56 e 4.57 foram escolhidos alguns valores não inteiros de mols de álcool em relação ao óleo. Estes valores foram escolhidos para efeito de comparação com os dados reportados por Stepanov *et al.* (2011).

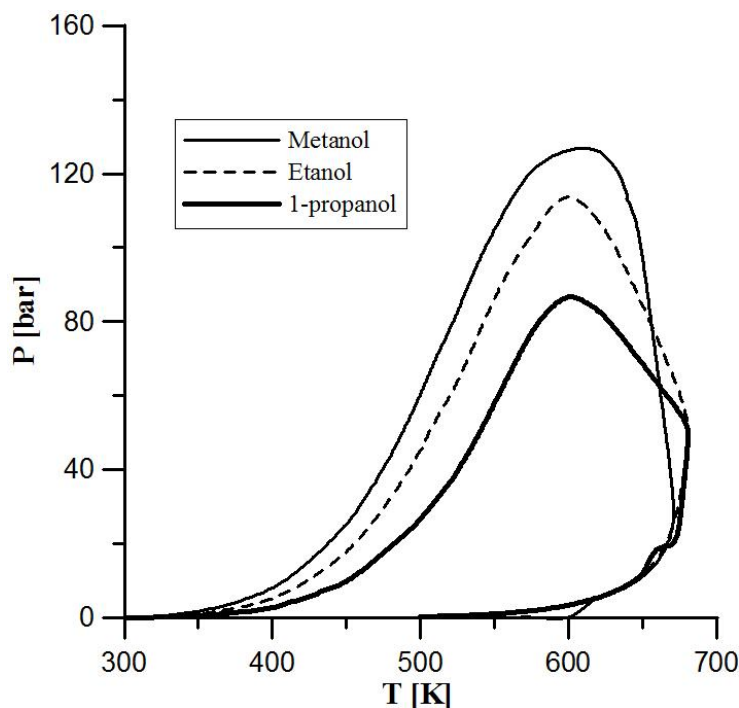


Figura 4.19 – Curva binodal para as misturas entre alcoóis:trioleína para razão molar de 42:1

É importante salientar que o ponto crítico da mistura foi visualizado somente com a construção da curva de ponto de bolha visto que a curva de ponto de orvalho não convergiu para temperaturas acima de ~680 K. Presume-se que esta não convergência do algoritmo de cálculo do ponto de orvalho se dê porque o parâmetro de interação binária foi regredido em problemas do tipo bolha. Nos testes preliminares foi notada dificuldade em se correlacionar a fase líquida, sendo assim, não foi possível confirmar se a localização do ponto crítico fica à esquerda da binodal como observado por Stepanov *et al.* (2011).

A Figura 4.20 mostra a curva do local geométrico do ponto crítico para o sistema metanol-trioleína, representando os dados expressos na Tabela 4.55. Nesta Figura o primeiro ponto à esquerda indica 100% de metanol, enquanto que o último ponto à direita indica trioleína pura.

Tabela 4.55 – Misturas reacionais metanol-trioleína, pontos críticos calculados neste trabalho e obtidos por Stepanov *et al.* (2011)

Fração molar do metanol	Razão molar álcool:triglicerídeo	Este trabalho		STEPANOV <i>et al.</i> (2011)	
		$T_{c_m}$ [K]	$P_{c_m}$ [bar]	$T_{c_m}$ [K]	$P_{c_m}$ [bar]
1	-	512,64	80,97	512,64	80,97
0,5	1	921,01	41,21	-	-
0,75	3	900,05	60,39	-	-
0,8333	5	851,12	72,02	-	-
0,9090	10	774,93	111,38	-	-
0,9580	22,81	676,21	122,76	657,6	127,7
0,9677	30	624,89	131,11	-	-
0,9757	42	618,00	126,43	-	-
0,9790	46,61	600,08	121,54	581	110
0,9890	89,91	555,03	114,36	540,1	92,5
0	-	977,88	7,28	945,6	4,52

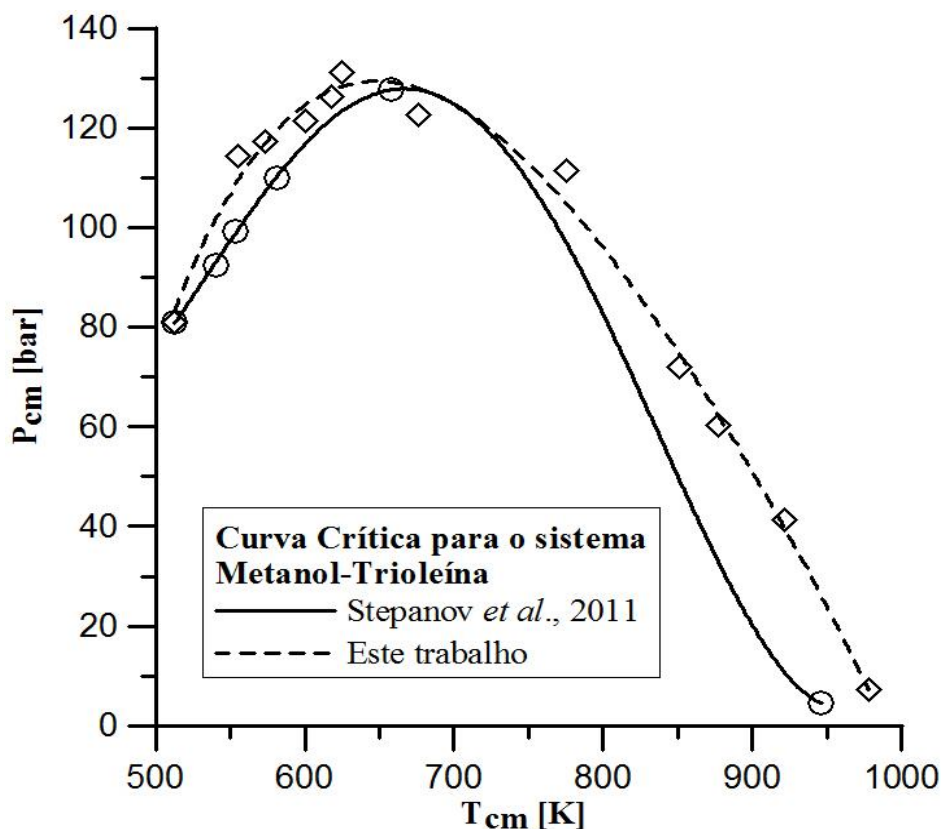


Figura 4.20– Curva do local geométrico do ponto crítico para a mistura metanol-trioleína

Para a curva crítica da mistura metanol-trioleína, nota-se pela Figura 4.20 e pela Tabela 4.55 que a mesma possui um ponto de máximo na pressão para a razão molar envolvendo 3% de óleo para este trabalho. O trabalho de Stepanov *et al.* (2001) relatou o ponto de máximo à 5% de óleo. Os pontos críticos visualizados são relativamente próximos de alguns inferidos pela literatura: Anistecu *et al.* (2008) visualizaram a proximidade do ponto crítico à 623,15 K para a razão molar de 24:1 metanol:óleo de soja e pressão crítica de 100 bar. Hegel *et al.* (2007) observaram a transição para a fase supercrítica para uma razão molar de 60:1 metanol:óleo de soja para a temperatura de 560,9 K e pressão de 96 bar.

A Tabela 4.56 mostra os pontos críticos para diversas misturas reacionais formadas entre etanol e trioleína. A Figura 4.22 mostra os pontos da Tabela 4.27 de forma gráfica.

Tabela 4.56– Misturas reacionais etanol-trioleína, pontos críticos calculados neste trabalho e obtidos por Stepanov *et al.* (2011)

Fração molar de etanol	Razão molar álcool:triglicerídeo	Este trabalho		STEPANOV <i>et al.</i> (2011)	
		$T_{cm}$ [K]	$P_{cm}$ [bar]	$T_{cm}$ [K]	$P_{cm}$ [bar]
1	-	513,92	61,98	513,92	61,98
0,5	1	930,45	32,29	-	-
0,75	3	900,08	46,71	-	-
0,8333	5	840,44	69,02	-	-
0,9440	16,86	720,00	106,18	690,6	114,4
0,9524	20	699,42	110,03	-	-
0,971	33,48	653,00	119,68	605,7	102
0,9757	42	633,99	123,07	-	-
0,9810	51,63	595,05	110,89	574,6	91
0,9890	89,91	565,59	103,25	557,6	84,7
0	-	977,88	7,28	945,6	4,52

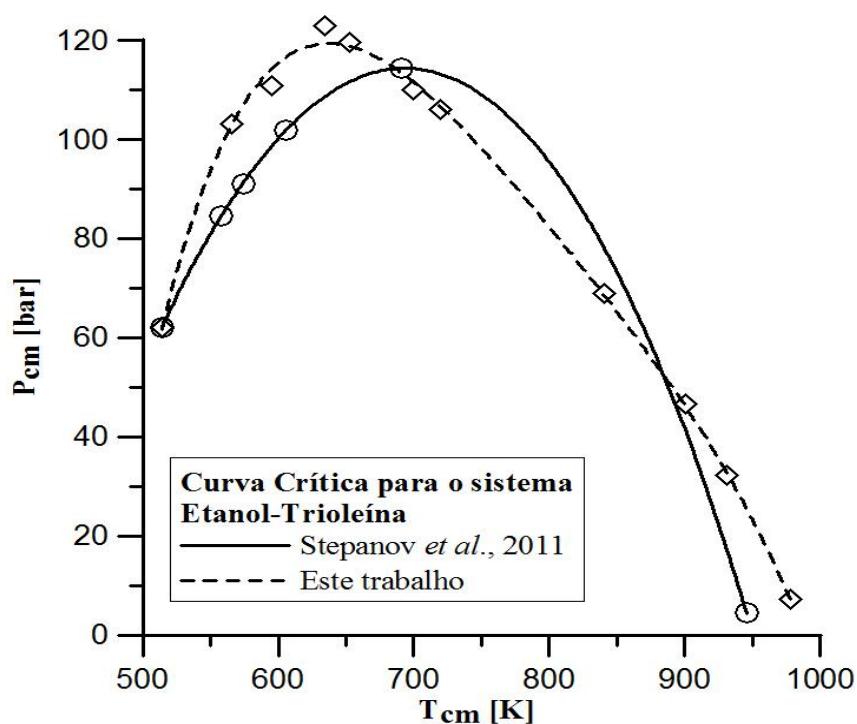


Figura 4.21 – Curva do local geométrico do ponto crítico para a mistura etanol-trioleína

A curva dos locais geométricos dos pontos críticos da mistura binária etanol-trioleína também apresenta um ponto de máximo, este ocorre em torno de 2,5% de óleo na mistura reacional. A Tabela 4.57 mostra os pontos críticos para diversas misturas reacionais formadas entre 1-propanol e trioelína. A Figura 4.22 mostra os pontos da Tabela 4.57 de forma gráfica.

Tabela 4.57– Misturas reacionais, pontos críticos trabalhados para a mistura óleo e 1-propanol

Fração molar 1-propanol	Razão molar álcool:triglicerídeo	Este trabalho		STEPANOV <i>et al.</i> (2011)	
		$T_{cm}$ [K]	$P_{cm}$ [bar]	$T_{cm}$ [K]	$P_{cm}$ [bar]
1	0	508,30	47,62	508,30	47,62
0,5	1	-	-	911,23	36,96
0,75	3	-	-	870,44	57,39
0,8333	5	-	-	820,31	72,92
0,929	13,08	714,5	102,4	702,99	94,75
0,963	26,02	621,5	93,9	637,00	95,52
0,975	39	582,5	82,9	602,36	89,04
0,9767	42	-	-	585,23	86,68
0,981	51,63	564,9	75,4	580,21	80,09
0	-	945,6	4,52	977,88	7,28

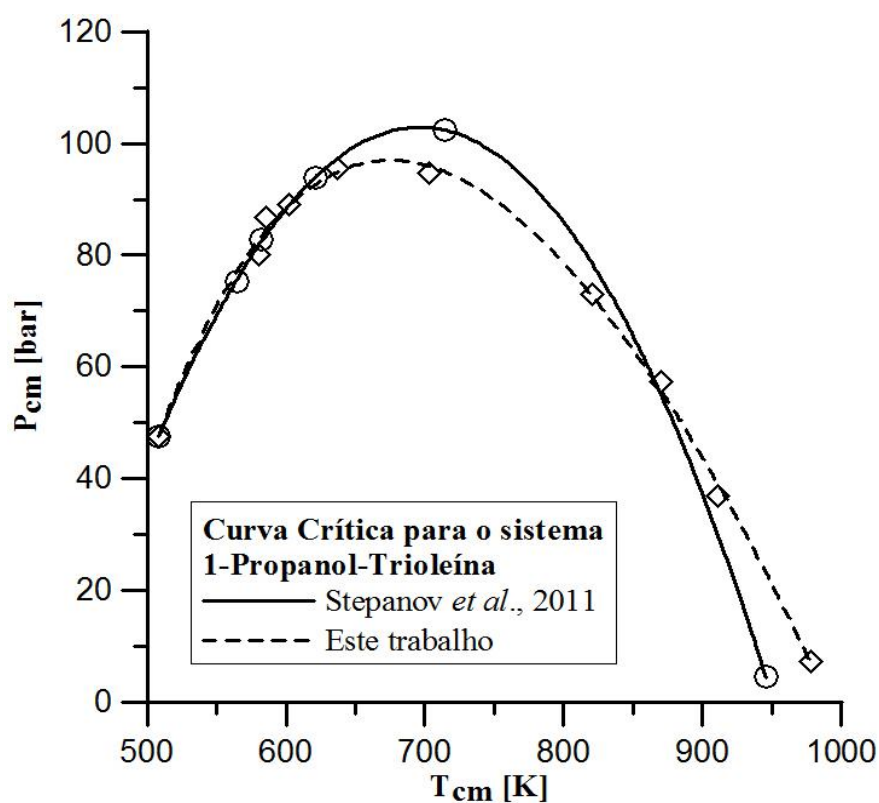


Figura 4.22 – Lugar geométrico dos pontos críticos da mistura 1-propanol-trioelína

Analizando as Tabelas 4.55, 4.56 e 4.57, observa-se que quanto maior a cadeia do álcool menor a pressão crítica da mistura, o que já era esperado, tendo em vista que este é o comportamento das pressões críticas destes alcoóis puros. Contudo, o comportamento esperado para a temperatura crítica não se reproduziu: em alguns casos, para uma mesma fração molar de álcool, a temperatura crítica da mistura entre etanol e óleo é maior que a da mistura entre metanol e óleo. Mas a temperatura crítica da mistura entre 1-propanol e óleo é menor que a das duas misturas anteriores.

Apesar da pequena diferença obtida em relação ao ponto crítico visualizado na literatura e o ponto crítico estimado, considera-se que os resultados obtidos são satisfatórios, tendo em vista que o ponto crítico medido foi determinado após alguns minutos de aquecimento da mistura e uma quantidade de produtos, mesmo que pequena, está envolta à mistura reacional.

Além disso, há uma incerteza associada à pressão de equilíbrio porque valor de interação binária predito por extrapolação e outras incertezas que não foram contabilizadas como as dos próprios métodos de contribuição de grupos.

Considerando as misturas reacionais ao final da reação (reagentes não reagidos+produtos formados) para a reação global de transesterificação com 70% e 100% de conversão de trioleína os pontos críticos das misturas foram calculados. Foi considerada a reação global de transesterificação em que 1 molécula de triglicerídeo, reage com três moléculas de álcool, gerando uma molécula de glicerol e três moléculas de éster. A Tabela 4.58 mostra o ponto crítico das misturas quaternárias (trioleína, álcool, glicerol e ésteres) considerando 70% de conversão do triglicerídeo. A Tabela 4.59 mostra o ponto crítico das misturas ternárias (álcool, glicerol e ésteres) considerando 100% de conversão dos triglicerídeos.

Tabela 4.58 – Ponto crítico da mistura reacional final de trioleína, alcoóis, ésteres e glicerol para diversas razões molares iniciais de álcool:trioleína considerando conversão de 70% do triglicerídeo

<b>Razão molar inicial</b> <b>álcool:trioleína</b>	<b>Rota metílica</b>		<b>Rota etílica</b>	
	$T_{cm}$ [K]	$P_{cm}$ [bar]	$T_{cm}$ [K]	$P_{cm}$ [bar]
10:1	739	58,80	723	44,88
20:1	672	67,25	655	51,69
30:1	636	71,85	619	54,59
40:1	613	73,97	601	56,21

Tabela 4.59 - Ponto crítico da mistura reacional final de alcoóis, ésteres e glicerol para diversas razões molares iniciais de álcool:trioleína considerando conversão de 100% do triglicerídeo

Razão molar inicial álcool:trioleína	Rota metílica		Rota etílica	
	$T_{cm}$ [K]	$P_{cm}$ [bar]	$T_{cm}$ [K]	$P_{cm}$ [bar]
10:1	701	84,58	692	77,00
20:1	653	100,61	644	85,13
30:1	622	102,33	610	87,67
40:1	548	111,54	541	88,31

Comparando o ponto crítico das misturas reacionais iniciais e finais, para transesterificação etílica e metílica, pode-se notar que as condições de  $T$  e  $P$  que garantem uma única fase para reagentes ao início da reação garantem uma única fase supercrítica para os produtos. Esta também é a conclusão obtida para Stepanov *et al.* (2011).

Alguns trabalhos trazem pistas quanto as condições de temperatura e pressão que promovem uma única fase supercrítica para a mistura reacional de transesterificação com altas conversões de ésteres.

Glisic e Skala (2010) realizaram a transesterificação de óleo de girassol com metanol supercrítico e para a razão molar de 42:1 perceberam que à 513,15 K e 200 ou 280 bar a mistura reacional apresentava-se na forma de equilíbrio líquido-vapor passando, ao final da reação (após 95% de conversão) destas duas fases para uma única fase supercrítica. Este fenômeno indica que no início da reação a mistura estava subcrítica e ao final, com o consumo dos reagentes e geração de produtos, tornou-se supercrítica.

Pela modelagem realizada no presente trabalho o ponto crítico da mistura reacional de transesterificação por rota metílica para razão molar de 42:1 de metanol:óleo está próxima de 618 K e 126 bar no início da reação e 548 K e 111 bar ao final da reação; ponto que se aproximam dos observados experimentalmente.

Anistecu *et al.* (2008) realizaram a transesterificação de óleo de soja e óleo de girassol em um reator tubular (contínuo) e um reator batelada variando razões molares entre álcool (metanol e etanol) e óleos deste a razão estequiométrica (3:1) até 24:1. As temperaturas trabalhadas alcançaram o patamar de 698,15 K e as pressões o de 300 bar e os autores puderam visualizar a transição de fases da mistura reacional e produtos.

Estes mesmos autores observaram a transesterificação de óleo de soja com metanol em um reator batelada com uma razão molar de 24:1. A mistura foi aquecida das condições

ambientais até 693,15 K e 120 bar. Os autores visualizaram através de uma célula de equilíbrio que o metanol e os produtos da reação são apenas parcialmente miscíveis até aproximadamente 623,15 K, enquanto que em torno desta temperatura e 100 bar uma única fase homogênea é obtida.

No presente trabalho, o ponto crítico da mistura reacional inicial 24:1 está em torno de 650 K e 124 bar e, considerando conversão completa dos triglicerídeos, o ponto crítico está em torno de 635 K e 105 bar. Estes pontos críticos explicam bem o fenômeno visualizado por Anistecu *et al.* (2008).

Neste mesmo reator batelada a mistura reacional óleo de soja e etanol 1:16 foi aquecida e pressurizada das condições ambientais até a condição supercrítica de fase. A mistura apresentou comportamento semelhante ao obtido com o metanol: praticamente imiscível nas condições ambientais, parcialmente miscível até 598,15 K e forma uma única fase à 673,15 K. Para a razão molar de 16:1 metanol:óleo, a temperatura crítica da mistura reacional, considerando 100% de conversão dos triglicerídeos é de 675 K.

Comparando de forma geral a modelagem realizada para construção dos diagramas de fase e a referência experimental citada nota-se uma proximidade entre o comportamento de fases predito e real. Os resultados são considerados satisfatórios, tendo em vista que o equilíbrio de fases da mistura reacional de transesterificação é um fenômeno complexo envolvendo vários triglicerídeos, ésteres, monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol.

#### **4.4. VALIDANDO DADOS DE EQUILÍBRIO QUÍMICO**

Nos cálculos de equilíbrio realizados neste trabalho, os parâmetros críticos e fator acêntrico são os ótimos obtidos para representar as moléculas de interesse em equilíbrio líquido-vapor. Demais propriedades necessárias aos cálculos são as indicadas nos corolários das seções anteriores.

Dados de equilíbrio químico para a transesterificação de óleos vegetais em condições supercríticas são escassos. Tal assunto ainda não foi investigado experimentalmente tendo em vista que é possível se obter conversões quase completas com um grande excesso de álcool em um período de tempo curto.

Uma forma de validar uma rotina de equilíbrio químico seria através de reações de transesterificação realizadas com um alto tempo de residência num reator batelada ou através de modelos cinéticos, observando a relação entre as constantes das taxas das reações e a constante de equilíbrio.



Os dados de conversão disponíveis em Glisic e Skala (2010) e Quesada-Medina *et al.* (2007) para reações de transesterificação em um período de tempo relativamente alto e os valores obtidos pela simulação deste trabalho são apresentados na Tabela 4.60.

Tabela 4.60 – Composição do equilíbrio obtidos na literatura e composição simulada

<b>Substância</b>	<b>GLISIC; SKALA 2010 (% mássica)</b>	<b>Este trabalho (% mássica)</b>	<b>QUESADA- MEDINA <i>et al.</i> 2011 (% mássica)</b>	<b>Este trabalho (% mássica)</b>
Triglicerídeo	0	0	0,8	0
Diglicerídeo	0	0	0,9	0
Monoglicerídeo	0	0,05	1,03	0
Ésteres Metílicos	42,4	38,83	32,09	38,84
Glicerol	5,3	4,20	9,80	4,20
Metanol	52,3	56,96	56,09	56,96

Glisic e Skala (2010) -  $T=543,15\text{ K}$ ;  $P=200\text{ bar}$ ;  $t=300\text{ min}$ ; Quesada-Medina *et al.* (2007) -  $T=623,15\text{ K}$ ;  $P=430\text{ bar}$ ;  $t=90\text{ min}$

Hegel *et al.* (2007) mediram o equilíbrio químico para a razão molar de 67,18:1, 102:1, 65,84:1 e 65,87:1 entre metanol e óleo. À cada mistura foi adicionada proporções mássicas de 4,62, 5,51, 13,35 e 24,11% de propano, respectivamente. A Tabela 4.61 mostra os rendimentos experimentais e os obtidos pela modelagem deste trabalho.

Tabela 4.61 – Dados de equilíbrio obtidos da literatura e rendimento calculado

<b>HEGEL <i>et al.</i> 2007 (% mássica)</b>					<b>Rendimento</b>	
<b>Óleo</b>	<b>Metanol</b>	<b>Propano</b>	<b><math>T\text{ [K]}</math></b>	<b><math>P\text{ [bar]}</math></b>	<b>Rendimento Experimental (%)</b>	<b>Calculado (%)</b>
28,20	67,18	4,62	588,1	126	96,0	98,00
20,16	74,33	5,51	566,3	116	96,0	98,00
25,63	61,02	13,35	543,1	109	96,7	98,00

Hegel *et al.* (2007) mediram o equilíbrio químico para a razão molar de 67,18:1, 102:1, 65,84:1 e 65,87:1 entre metanol e óleo. À cada mistura foi adicionada proporções mássicas de 4,62, 5,51, 13,35 e 24,11% de propano, respectivamente. A Tabela 4.61 mostra os rendimentos experimentais e os obtidos pela modelagem deste trabalho.

Alguns trabalhos da literatura estudaram a cinética da transesterificação envolvendo 3 etapas reacionais utilizando-se dos triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos, como na

Figura 2.2. Avaliando as constantes das taxas da reação apresentadas nestes trabalho a constante de equilíbrio foi calculada. A referência dos dados e resultados são apresentados na Tabela 4.62.

Obtidos os dados de constante de equilíbrio a partir de dados cinéticos apresentados na Tabela 4.62, os mesmos foram comparados com os dados obtidos a partir da definição desta constante. Para os cálculos realizados para Wenzel *et al.* (2006) a constante de equilíbrio tem por referência a fase gasosa e para Nouredдини e Zhu *et al.* (1997) a referência é a fase líquida.

Pode ser observado na Tabela 4.62 os valores das constantes são iguais para as três etapas reacionais, tal fato será explicitado na seção posterior. Pode ser notado que nesta Tabela que os valores de constante de equilíbrio obtidos estão na mesma ordem de grandeza dos dados experimentais. Obviamente há uma diferença entre os dados, mas a referência bibliográfica obteve as constantes da taxa da reação até tempos de 90 minutos e a curva de conversão não forma um platô (indicação de aproximação do equilíbrio).

Tabela 4.62– Constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) calculada a partir de dados cinéticos e contribuição de grupos de TL

Literatura	$T$ [K]	$P$ [bar]	Constantes da Taxa	ln de $K_{eq}$ a partir da cinética	ln de $K_{eq}$ a partir de contribuição de grupos
WENZEL <i>et al.</i> , 2006	508,3	62	$\kappa_1=0,0745$ ; $\kappa_{-1}=0,0045$ ; $\kappa_2=0,0674$ ; $\kappa_{-2}=0,0335$ ; $\kappa_3=0,0109$ ; $\kappa_{-3}=0,0002$ kgmistura/mol de álcool/h	$\ln K_{eq1}=2,81$ $\ln K_{eq2}=0,70$ $\ln K_{eq3}=3,99$	$\ln K_{eq1}=4,03$ $\ln K_{eq2}=4,03$ $\ln K_{eq3}=4,03$
NOUREDDIN; ZHU, 1997	323,15	1	$\kappa_1:=0.05$ ; $\kappa_{-1}=0,11$ ; $\kappa_2=0,215$ ; $\kappa_{-2}=1.228$ ; $\kappa_3=0,242$ ; $\kappa_{-3}=0,007$	$\ln K_{eq1}=-0.7886$ $\ln K_{eq2}=-1,7661$ $\ln K_{eq3}=3,5430$	$\ln K_{eq1}=5,23$ $\ln K_{eq2}=5,23$ $\ln K_{eq3}=5,23$

#### 4.5. ANÁLISE TEÓRICA DO EQUILÍBRIO QUÍMICO

Através da análise das curvas do local geométrico do ponto crítico pôde-se observar que a condição de estado supercrítico da mistura reacional inicial ideal para aplicação prática

é alcançada com no mínimo um excesso de 30:1 de razão molar álcool:óleo. Considerando que a trioleína representa bem as propriedades de um óleo vegetal.

Acima deste ponto, este estado é alcançado em temperaturas muito elevadas em que os triglicerídeos estão sujeitos à decomposição e a operação é mais onerosa devido ao gasto energético de aquecimento da mistura. Além disso, essas condições garantem que a mistura reacional apresente-se em uma única fase densa do início ao fim da reação, impedindo que a velocidade da reação seja influenciada pela transferência de massa entre fases líquida e supercrítica favorecendo o alcance de conversões próximas às do equilíbrio mais rapidamente.

Considerando o mesmo método de contribuição de grupos de Joback-Reid para estimação da capacidade calorífica de gases ideais e energia de Gibbs de formação e o método de Marrero-Gani para estimar a entalpia de formação, os valores de  $\Delta H_0^\circ$ ,  $\Delta G_0^\circ$  e  $\Delta C_p^\circ$  (apresentados nas equações 2.4, 2.5 e 2.6) são iguais para as três etapas reacionais e são iguais independente do triglicerídeo transesterificado (TP, TO *etc*) Esta é uma limitação da utilização dos métodos de contribuição de grupos. Isto acontece porque os radicais orgânicos se repetem nos reagentes e produtos das reações e nos cálculos de  $\Delta H_0^\circ$ ,  $\Delta G_0^\circ$  e  $\Delta C_p^\circ$  estes radicais acabam por não serem contabilizados (a contribuição dos grupos nos reagentes é igual à contribuição nos produtos), gerando então parâmetros iguais.

Sendo assim, em cálculos de equilíbrio químico, numa mesma temperatura e para um mesmo álcool as constantes de equilíbrio para as três etapas reacionais são iguais. Logo, o que difere o valor final da conversão dos triglicerídeos para uma mesma condição de razão molar inicial álcool:triglicerídeos são os parâmetros específicos de cada molécula em sua representação em mistura, neste caso  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$ , que interferem no valor do coeficiente de fugacidade das espécies.

Vale salientar que nos cálculos anteriormente realizados, apesar do sucesso do método de Zong para estimação da capacidade calorífica de triglicerídeos líquidos, a estimacão da capacidade calorífica dos mesmos como gases calculada por esta equação modificada pelo método de Bondi não foi utilizada. Testes foram realizados utilizando estes  $C_{pG}$  estimados para representar triglicerídeos em conjunto com os métodos de Joback-Reid ou Rihani-Doraiswamy e a combinação de parâmetros envolvendo estes diferentes métodos de estimacão gerou um valor sem significado físico para a  $K_{eq}$  da primeira reação.

Outro detalhe a ser analisado é que o glicerol apresenta  $H_f^0$ ,  $G_f^0$  definidos experimentalmente, o que poderia diferenciar o valor de  $\Delta H_0^\circ$  e  $\Delta G_0^\circ$  da terceira reação em relação às demais. Cálculos de equilíbrio foram realizados com estes dados experimentais e a

ordem de grandeza de  $\Delta H_0^\circ$  e  $\Delta G_0^\circ$  da terceira reação aumentou, o que levou a constante de equilíbrio desta reação para o infinito.

Observada a dificuldade de se combinar métodos de estimação e valores experimentais, optou-se por utilizar um único método para estimar cada propriedade necessária para o cálculo da constante de equilíbrio:  $H_f^0$  (MMG),  $G_f^0$  (MJR) e  $C_{pG}$  (MJR). Assim sendo, os erros nas estimações inerentes dos próprios métodos são os mesmos para todas as substâncias, tornando a modelagem confiável dentro de suas limitações. As únicas moléculas representadas por seus dados experimentais ( $H_f^0$ ,  $G_f^0$  e  $C_{pG}$ ) foram os alcoóis pois estes estão presentes nas três etapas reacionais.

Anikeev *et al.* (2011a; 2012) utilizaram o método de Joback-Reid para estimação de  $H_f^0$ ,  $G_f^0$  e  $C_{pG}$  dos componentes da reação de transesterificação metílica de triglicerídeos simples tripalmitina (TP), trioleína (TO) e trilinoleína (TL). Para estes autores,  $\Delta H_0^\circ$ ,  $\Delta G_0^\circ$  e  $\Delta C_p^\circ$  para cada reação e cada triglicerídeo são diferentes, sendo então obtidos  $K_{eq}$  diferentes para cada reação de cada triglicerídeo transesterificado. Apesar dos autores terem calculado  $H_f^0$ ,  $G_f^0$  e  $C_{pG}$  pelo MJR, é possível observar que alguns parâmetros de  $H_f^0$ ,  $G_f^0$  e  $C_{pG}$  apresentados por estes autores são diferentes dos obtidos no presente trabalho. Provavelmente, os mesmos combinaram parâmetros estimados com parâmetros experimentais ou combinaram métodos de estimação de propriedades. Mas como maiores informações não estão disponíveis nos trabalhos, esta informação não pôde ser validada.

A Tabela 4.63 mostra a variação da energia de Gibbs e entalpia das reações no estado padrão utilizando metanol e etanol na transesterificação. Nesta Tabela também é apresentado o logaritmo natural da constante de equilíbrio variando a temperatura de 300 à 700 K. Pode ser notado que as duas rotas apresentam reações exotérmicas, sendo assim, o valor numérico da constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, como observado. Os valores do logaritmo natural da constante de equilíbrio estão no intervalo dos obtidos por Anikeev *et al.* (2011a; 2012) que obtiveram variação de 18 à -8 no intervalo de 300 à 650 K dependendo do triglicerídeos e da etapa reacional.

Tabela 4.63 – Variação da energia de Gibbs e entalpia no estado padrão para as reações de transesterificação envolvendo triglicerídeos simples e alcoóis de cadeia curta.

Álcool	$\Delta H_0^\circ$ (298 K) [J/mol]	$\Delta G_0^\circ$ (298 K) [J/mol]	Intervalo de $\ln(K_{eq})$ para T entre 300-700 K
Metanol	-14630	-17320	6,95-3,47
Etanol	-1019	-2370	0,95-0,47

Foram realizados cálculos de equilíbrio químico utilizando diferentes razões molares entre álcool:triglicerídeos, temperaturas variando do ponto crítico do álcool à 700 K e pressões variando da pressão crítica da mistura até 350 bar. Os resultados para cada triglicerídeo (TE, TP, TO, TL e TLL) são praticamente idênticos, com diferenças apenas na segunda casa decimal do rendimento em ésteres.

Em todos os cálculos realizados foi verificada conversão completa dos triglicerídeos. Os rendimentos calculados foram próximos dos máximos possíveis para razões molares de álcool:triglicerídeos variando de 10:1 à 40:1 as razões molares iniciais de álcool:triglicerídeo. Logo, aparentemente, conversões mais baixas (<90%) para razões molares menores que 40:1 entre óleo:álcool obtidos na literatura acontecem em virtude do baixo tempo de reação e da formação de duas fases ao início da reação (limitação da reação por transferência de massa entre fases).

A Tabela 4.64 mostra um exemplo de cálculos de equilíbrio realizados. Estes resultados foram obtidos para a transesterificação de trioleína com álcool metílico numa pressão de operação de 131 bar. Os cálculos de equilíbrio químico foram realizados apenas em temperaturas acima do ponto crítico da mistura reacional ao final da reação considerando 100% de conversão. Para a transesterificação realizada por rota etílica os rendimentos são, em média, inferiores em 2% em relação à rota metílica.

Tabela 4.64 - Rendimento em ésteres no equilíbrio da reação de transesterificação para diferentes temperaturas e razões molares metanol:trioleína à pressão de 131 bar

T[K]	Rendimentos [%]			
	10:1	20:1	30:1	40:1
550	-	-	-	100
600	-	-	100	100
650	-	99,00	100	100
700	96,51	98,51	100	100

Analisando a Tabela 4.64, nota-se claramente o efeito do reagente em excesso e da temperatura: quanto maior a temperatura, menor o rendimento da reação tendo em vista que as reações são exotérmicas e quanto maior a quantidade de álcool maior o rendimento em ésteres, pois o excesso de reagente desloca o equilíbrio da reação no sentido dos produtos. Os efeitos de temperatura e reagente em excesso são próximos aos obtidos por Anikeev *et al.* (2011a; 2012).

Como as reações ocorrem sem variação de número total de mols entre reagentes e produtos o efeito da pressão não está explícito no cálculo do grau de avanço das reações no equilíbrio. Contudo, o efeito desta variável se dá sobre o valor do coeficiente de fugacidade, afetando diretamente a composição do equilíbrio. Para qualquer razão molar avaliada (10:1 à 40:1) de álcool:triglicerídeos realizando a simulação à temperatura crítica da mistura e variando a pressão da pressão crítica da mistura à pressão de 350 bar houve uma queda no rendimento em ésteres em torno de 1%. Esta observação mostra que se a pressão crítica da mistura é alcançada é desnecessário o aumento da pressão no intuito de se obter maior rendimento da reação.

Na análise termodinâmica da reação apresentada neste trabalho notou-se fraca influência do excesso de álcool, temperatura e pressão sobre o rendimento em ésteres, sendo estas variáveis sempre próximas de seu valor máximo. Esta constatação motivou a avaliação individual dos coeficientes de fugacidade das espécies em mistura, como mostra a Tabela 4.65.

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 4.65, nota-se que os coeficientes de fugacidade da trioleína, dioleína, monoleína e ésteres tendem a zero para as altas temperaturas e pressões avaliadas, isto acontece devido a estes fluidos se comportarem como líquidos comprimidos nestas condições de  $T$  e  $P$ .

Observando-se a Tabela 4.65, também é possível notar que o produtório dos coeficientes de fugacidade das espécies em mistura para cada reação é pequeno e menor que 1 para as condições de temperatura, pressão e excesso de álcool usuais para realização da reação de transesterificação. Estes produtórios tendendo a zero, para as constantes de equilíbrio com altos módulos, faz com que a fração molar dos produtos tenda aos valores máximos pela relação matemática a seguir, similar à Equação 4.1.

$$\prod_i (y_i \hat{\phi}_i)^{v_i} = K_{eq} \quad (4.1)$$

Matematicamente analisando o problema, rendimentos menores que os máximos seriam possíveis para temperaturas muito altas, acima de 800 K ou pressões muito baixas. Mas estas regiões não são de interesse para reação aqui estudada. A análise termodinâmica apresentada mostra que conversões mais altas são possíveis para razões molares menores do que a comumente trabalhada de 40:1. Logo, são necessários estudos cinéticos aprofundados destas reações, ou o uso de catalisadores visando alcançar tal equilíbrio para excessos menores de álcool e também o estudo de fases em equilíbrio durante a reação.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.65 – Relação entre temperatura, pressão, excesso de álcool e coeficientes de fugacidade dos componentes da reação

T [K]	P [bar]	Razão molar metanol:trioleína	$\hat{\phi}_1$	$\hat{\phi}_2$	$\hat{\phi}_3$	$\hat{\phi}_4$	$\hat{\phi}_5$	$\hat{\phi}_6$	$\prod_i \hat{\phi}_i^{v_i} * 10^2$	Rendimento em ésteres (%)
550	131	20:1	0,00001	0,61617	0,00014	0,00070	0,00101	0,12797	1,06 0,77 14,35	99,98
550	200	40:1	0,00005	0,46720	0,00037	0,00099	0,00143	0,09633	1,54 0,81 14,39	99,99
550	131	40:1	0,00001	0,60480	0,00016	0,0008	0,00115	0,13530	1,18 0,95 15,70	99,99
550	200	20:1	0,00005	0,47201	0,00034	0,00092	0,00132	0,09496	1,45 0,76 13,95	99,98
650	131	20:1	0,00143	0,90898	0,00532	0,01686	0,02229	0,41567	6,89 7,78 34,60	99,99
650	200	20:1	0,00211	0,77837	0,00733	0,01585	0,02161	0,32209	7,06 6,00 30,30	99,96
650	300	20:1	0,00701	0,67697	0,01955	0,02300	0,03176	0,26591	9,48 5,52 28,41	99,96
800	131	20:1	0,1079	0,9984	0,1690	0,2424	0,2810	0,7663	37,88 40,19 65,96	99,83
800	10	20:1	0,7583	1,0016	0,8003	0,8521	0,8636	0,9780	89,77 91,79 96,34	98,90

Legenda: 1- trioleína; 2 – metanol; 3 – dioleína; 4 – metil oleato; 5 – monooleína e 6 – glicerol. Os itens de  $\prod_i \hat{\phi}_i^{v_i}$  representam etapas consecutivas da reação de transesterificação.

## CONCLUSÃO

Em virtude do que foi exposto, este trabalho conclui que:

- ✓ Os métodos de estimação de Constantinou-Gani e Marrero-Gani apresentam melhor capacidade de predição da temperatura normal de ebulição em detrimento dos métodos de Joback-Reid e Marrero-Pardillo, apresentando desvios em torno de 8,03% e 8,06% para as substâncias estudadas.
- ✓ Para cálculos envolvendo os componentes de interesse quando puros, a combinação de  $T_c$ ,  $P_c$  estimados pelo método de Marrero-Gani e  $\omega$  estimado pela regra de Han-Peng representaram com maior precisão o comportamento dos triglicerídeos, ésteres e glicerol como fluidos puros levando em conta o ajuste à equação de estado de Peng-Robinson para pressão de saturação e densidade de líquidos. Sendo que o método de Marrero-Gani apresentou desvios de 1,81% em relação às temperaturas críticas estimadas e 14,12% em relação às pressões críticas estimadas. O fator acêntrico de Han-Peng desvios em menos de 1% em relação aos fatores acêntricos estimados.
- ✓ Considerando o volume crítico ajustado pela equação de Peng-Robinson, os modelos de Joback e Reid, Marrero e Gani e Constantinou e Gani apresentam predições próximas com desvios médios em torno de 22% para as substâncias analisadas.
- ✓ Em cálculos preditivos de pressão de saturação utilizando as equações de Reidel e Ambrose-Walton devem ser utilizados dados confiáveis de temperatura normal de ebulição e fator acêntrico dos componentes de interesse.
- ✓ O método de Joback-Reid apesar de ser o método que estimou maiores erros para temperatura normal de ebulição de ésteres e, conseqüente, maior erro na temperatura crítica dos ésteres comparando às propriedades regredidas para os ésteres puros, foi o método que melhor estimou a temperatura crítica para representação de ésteres em misturas binárias em equilíbrio líquido-vapor a altas pressões. Nestas condições de ELV, para o uso da equação de estado de Peng Robinson,  $P_c$  e  $\omega$  podem ser estimados pelo método Marrero e Gani e o fator acêntrico pela Regra de Pitzer com boa correlação entre dados experimentais e preditos.
- ✓ Para sistemas em ELV a altas pressões contendo triglicerídeos, a combinação selecionada para representar estes moléculas em misturas com alcoóis e triglicerídeos são:  $T_c$  pelo método de Constantinou-Gani,  $P_c$  pelo método de Marrero-Gani e fator acêntrico estimados pela regra de Kesler-Lee.



✓ Em equilíbrio líquido-vapor a altas pressões, a combinação selecionada para representar a molécula de glicerol nos cálculos em mistura foi idêntica à observada para os ésteres, exceto para o fator acêntrico estimado pela regra de Kesler-Lee.

✓ A correta combinação de parâmetros  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  representa melhor correlação do equilíbrio líquido-vapor de triglicerídeos ésteres e glicerol com alcoóis e dióxido de carbono comparando com a combinação de parâmetros que representa com maior sucesso as propriedades de substâncias puras.

✓ A equação de Peng-Robinson-Plus-Association apresenta menores desvios médios relativos em relação a dados de pressão de saturação e densidade de líquidos de metanol, etanol e glicerol puros em relação à equação de Peng-Robinson.

✓ Em cálculos de composição de misturas em equilíbrio de fases a altas pressões contendo ésteres, triglicerídeos e glicerol com moléculas associativas a equação CPA-PR aprimora o ajuste na pressão de equilíbrio na proximidade da temperatura crítica do álcool de alguns sistemas estudados;

✓ Para estimação de capacidade calorífica de triglicerídeos puros líquidos, o método de Zong gerou desvios nulos em relação aos dados experimentais analisados. Para ésteres e glicerol, aconselha-se utilizar o método de Joback-Reid em detrimento do método de Rihani-Doraiswamy.

✓ A entalpia de vaporização na temperatura padrão, neste trabalho é melhor estimada pelo método de Constantinou-Gani, o qual obteve desvio total de 11,72% para as substâncias analisadas.

✓ A entalpia de formação dos compostos como gases no estado padrão foi precisamente estimada pelo método de Marrero-Gani, sendo obtido desvio total de 5,90%.

✓ A escolha do melhor método de estimação da energia de Gibbs é dificultada pela escassez dados experimentais disponíveis.

✓ Nos cálculos de equilíbrio, altas conversões e rendimentos em ésteres são teoricamente possíveis para transesterificação de triglicerídeos simples com metanol ou etanol a partir da razão molar de 10:1 álcool:triglicerídeos até largos excessos de álcool. Contudo, somente a partir de uma razão molar inicial de álcool:triglicerídeo de 30:1 a reação transcorrerá do início ao fim em fase densa em condições de temperatura e pressão plausíveis.

✓ A temperatura tem efeito negativo sobre a transesterificação de triglicerídeos simples.

✓ Realizar a transesterificação em uma condição de muito além da pressão crítica da mistura reacional inicial não influi significativamente sobre a conversão de equilíbrio.



## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliar a eficácia dos métodos de estimação de propriedades para diglicerídeos e monoglicerídeos;
- ✓ Estimar as propriedades físicas das moléculas de triglicerídeos, ésteres e glicerol por outros métodos de contribuição de grupos e modelos;
- ✓ Construir a curva do local geométrico do ponto crítico da mistura reacional de transesterificação no início e no fim da reação adicionando co-solventes, como, por exemplo, CO<sub>2</sub> e propano, e avaliar como a adição do co-solvente pode diminuir o ponto crítico da mistura;
- ✓ Construir a curva do local geométrico do ponto crítico através de equações de estado que não dependem da estimativa do ponto crítico dos componentes, como, por exemplo, as equações PC-SAFT e SAFT-ConvexBody;
- ✓ Calcular, por métodos de simulação molecular, a capacidade calorífica, energia de Gibbs e entalpia de formação dos componentes na mistura reacional de transesterificação para que a diferença entre estas variáveis não acabe por resultar em constantes de equilíbrio iguais para todas as etapas da transesterificação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACOSTA, G.M; SMITH, R.L; ARAI, K; High-Pressure PVT Behavior of Natural Fats and Oils, Trilaurin, Triolein and n- Tridecane from 303 K to 353 K from Atmospheric Pressure to 150 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 41, 961-969, 1996.
- ALMAGRBI, A. M.; GLISIC, S. B.; ORLOVIC, A. M. The phase equilibrium of triglycerides and ethanol at high pressure and temperature: The influence on kinetics of ethanolysis. *J. of supercritical fluids*, 61, 2-8, 2012.
- AMBROSE, D. *Correlation and Estimation of Vapour-Liquid Critical Properties. I. Critical Temperatures of Organic Compounds*. National Physical Laboratory, Teddington, NPL Rep. Chem. 92, 1980.
- AMBROSE, D.; WALTON, J. Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols. *Pure & Applied Chemistry*, 61, 1395, 1989.
- AN, H.; YANG, W. M.; MAGHBOULI, A.; CHOU, S. K.; CHUA, K. J. Detailed physical properties prediction of pure methyl esters for biodiesel combustion modeling. *Applied Energy*, 102, 647-656, 2013.
- ANAND, K.; SHARMA, R. P.; MEHTA, P. S. A comprehensive approach for estimating thermo-physical properties of biodiesel fuels. *Applied thermal engineering*, 31, 235-242, 2011.
- ANIKEEV, V. I.; STEPANOV, D. A.; ERMAKOVA, A. Calculating the thermodynamic characteristics of the stepwise transesterification of simple triglycerides. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 85, 2082-2087, 2011
- ANIKEEV, V. I.; STEPANOV, D. A.; ERMAKOVA, A. Phase and chemical equilibria in the transesterification reaction of vegetable oils with supercritical lower alcohols. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 85, 1336, 2011a.
- ANIKEEV, V.; STEPANOV, D.; YERMAKOVA, A. Thermodynamics of phase and chemical equilibrium in the processes of biodiesel fuel synthesis in subcritical and supercritical methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 4783-4796, 2012.
- ANISTECU, G.; DESHPANDE, A.; TAVLARIDES, L. L. Integrated Technology for Supercritical Biodiesel Production and Power Cogeneration. *Energy & Fuels*, 22, 1391-1399, 2008.
- ANISTECU, G.; BRUNO, T. J. Fluid properties needed in supercritical transesterification of triglyceride feedstocks to biodiesel fuels for efficient and clean combustion – A review. *J. of Supercritical Fluids*, 63, 133-149, 2012.
- BAIKER, A. Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, 99, 453, 1999.
- BARTHOLOMEU, D. Vegetable oil fuel. *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 286A-288A, 1981.

- BASTOS, M.; NILSSON, S.; SILVA, M. D. M. C. R.; SILVA, M. A. V. R.; WADSO, I. Thermodynamic properties of glycerol enthalpies of combustion and vaporization and the heat capacity at 298 K. *J. Chem. Thermodynamics*, 20, 1353-1359, 1988.
- BERCHIESI, G.; BERCHIESI, M.A.; LOBBIA, G.G.; LEONESI, D. Considerations on the Melting of Some Long-Chain Organic Compounds. *Gazzetta Chimica Italiana*, 106, 549-556, 1976.
- BHARATH; INOMATA, H.; ARAI, K.; SHOJI, K.; NAGUCHI, Y. Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid ethyl esters. *Fluid Phase Equilibria*, 50, 315-327, 1989.
- BOELHOUWER, J. W. M.; NEDERBRAGT, G. W.; VERBERG, G. Viscosity data of organic liquids. *Appl. Sci. Res.*, vol A., 249-268, 1950.
- BOMMEL, M. J.; OONK, H. A. J.; MILTENBURG, J. C. Heat capacity of the methyl esters of n-carboxylic acids from methyl octanoate to methyl eicosanoate between 5 K and 350 K. *J. Chem. Eng. Data*, 49, 1036-1042, 2004.
- BONDI, A. Estimation of heat capacity of liquid. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 442-449, 1966.
- BRENNECKE, J. F.; ECKERT, C. A. Phase equilibria supercritical fluid process design. *AIChE J.*, 35, 1409-1427, 1989.
- BRETSCHNEIDER, S. *Properties of gases and liquids*. Khimiya, Leningrad, 1982.
- BUCALÁ, V.; FORESTI, M. L.; TRUBIANO, G.; FERREIRA, M. L.; BRIOZZO, M.; BOTTINI, S. Analysis of solvent-free ethyl oleate enzymatic synthesis at equilibrium conditions. *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 914-920, 2006.
- BUNYAKIAT, K.; MAKMEE, S.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRASERTSITH, S. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. *Energy & Fuels*, 20, 812-817, 2006.
- CAO, W.; HAN, H.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol e co-solvent. *Fuel*, 84, 347-351, 2005.
- CAVALCANTE, R. M. *Predição de densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, UFRJ, 2010. 98 p.
- CERIANI, R.; GANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquids by group contribution methods. *Fluid Phase Equilibria*, 283, 49-55, 2009.
- CERIANI, R.; GANI, R.; LIU, Y. A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. *Fluid Phase Equilibria*, 337, 53-59, 2013.
- CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. New reference equation of state for associating liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1709-1721, 1990.

- CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *Thermodynamics*, 40, 1697-1710, 1994.
- DAMBISKI, L. *Síntese de biodiesel de óleo de nabo forrageiro empregando metanol supercrítico*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, UTFPR, 2007. 79 p.
- DAUBERT, T. E.; DANNER, R. P. *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: data compilation*. Bristol. PA: Hemisphere Publishing Corp.; 1981.
- DERMIBAS, A. Biodiesel from vegetables oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management*, 43, 2349-2356, 2002.
- DERMIBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*, 44, 2093-2109, 2003.
- DESHPANDE, A.; ANISTECU, G.; RICE, P. A.; TAVLARIDES, L. L. Supercritical biodiesel production and power cogeneration: Technical and economic feasibilities. *Bioresources Technology*, 101, 1834-1843, 2010.
- DIASAKOU, M.; LOULOU, A.; PAPAYANNAKOS, N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel*, 77, 1297-1302, 1998.
- DIPPR, Design Institute for Physical Properties. <http://www.aiche.org/dippr>. Acesso em março, 2013.
- DOHRN, R.; BRUNNER, G. An estimation method to calculate  $T_b$ ,  $T_c$ ,  $P_c$  and  $\omega$  from liquid molar volume and the vapor pressure. In: Proceedings of the Third International Symposium on Supercritical Fluids, Strasbourg, France, 1994, pp. 241-248.
- DOMALSKI, E.; HEARING, E.D. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 25, 1, 1996.
- ECONOMOU, I. E.; DONOHUE, M. D. Equation of state for hydrogen bonding systems. *Fluid Phase Equilibria*, 116, 518-529, 1996.
- EDMISTER, W. C. Applied hydrocarbon thermodynamic, part 4: compressibility factors and equation of state. *Petroleum Refinery*, 37, 173, 1958.
- EDULJEE, G.H; BOYES, A.P. Viscosity of Some Binary Liquid Mixtures of Oleic Acid and Triolein with Selected Solvents. *J. Chem. Eng. Data*, 25, 249-252, 1980.
- ELLIOT, J. R.; SURESH, S. J.; DONOHUE, M. D. A simple equation of state for nonspherical and associating molecules. *Eng. Eng. Chem. Res.*, 29, 1476-1485, 1990.
- EXARCOS, N.C.; TASIOULA-MARGARI, M.; DEMETROPOULOS, I.N. Viscosities and Densities of Dilute Solutions of Glycerol Trioleate + Octane, + p-xylene, + Toluene, and + Chloroform. *J. Chem. Eng. Data*, 40, 567-571, 1995.
- FALCÃO, P. W. C. *Produção de Biodiesel em Meio Supercrítico*. Tese (doutorado). UFRJ, Rio de Janeiro, 2011. 305 p.

- FANG, T.; SHIMOYAMA, Y.; ABETA, T.; IWAI, Y.; SASAKI, M.; GOTO, M. Phase equilibria for the mixtures of supercritical methanol+C18 methyl esters and supercritical methanol+ $\alpha$ -tocoferol. *J. of Supercritical Fluids*, 47, 140-146, 2008.
- FERELLA, F.; DI CELSO, G. M.; MICHELIS, I.; STANISCI, V.;VEGLIO, F. Optimization of the transesterification reaction for biodiesel production. *Fuel*, 39, 36-42, 2010.
- FERNANDEZ-RONCO, M. P.; CISMONTI, M.; GARCIA, I.; LUCAS, A.; RODRIGUES, J. F. High-pressure phase equilibria of binary and ternary mixtures of carbon dioxide, triglycerides and free fatty acids: measurements and modeling with the GC-EOS. *Fluid Phase Equilibria*, 295, 1-8, 2010.
- FREEDMAN, B.; BABGY, M. O. Heats of combustion of fatty esters and triglycerides. *JAOCs*, 66, 1601-1605, 1989.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Biocience and Bioengineering*, 92, 405-416, 2001.
- GALEANO, J. G. D. *Aspectos numéricos do problema de cálculo de fenômenos de vaporização retrógrada dupla*. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2007. 94p.
- GLISIC, S.; MONTOYA, O.; ORLOVIC, A.; SKALA, D. Vapor-liquid equilibria of triglycerides-methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol. *J. Serb. Chem. Soc.*, 72, 13-27, 2007.
- GLISIC, S.; SKALA, D. The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions. *J. of Supercritical Fluids*, 49, 293-301, 2009.
- GLISIC, S. B.; SKALA, D. U. Phase transition at subcritical and supercritical conditions of triglycerides methanolysis. *J. of Supercritical Fluids*, 54, 71-80, 2010.
- GLISIC; S. B.; ORLOVIC, A. M. Modeling of non-catalytic biodiesel synthesis under sub and supercritical conditions: The influence of phase distribution. *J. of Supercritical Fluids*, 65, 61-70, 2012.
- GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P. Rapid thermogravimetric measurements of boiling points and vapor pressure of saturated medium- and long-chain triglycerides. *Bioresource technology*, 84, 75-80, 2002.
- GRABOSKI, M. S.; MCCORMICK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 24, 125-164, 1998.
- GRINGS, M. B. *Estudo do comportamento de fases dos óleos essenciais de limão Taiti e bergamota em CO<sub>2</sub> supercrítico*. Dissertação (mestrado). Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2004. 91 p.

- GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1244 – 1260, 2001.
- GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: process optimization studies. *J. of Supercritical Fluids*, 49, 286-292, 2009.
- HAN, H.; CAO, W.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent. *Process Biochemistry*, 40, 3148-3151, 2005.
- HAN, B. X.; PENG, D. Y. A group-contribution correlation for predicting the acentric factors of organic compounds. *Can. J. Chem. Eng.*, 71, 332-334, 1993.
- HE, H.; SUN, S.; WANG, T.; ZHU, S. Transesterification Kinetics of Soybean Oil for Production of Biodiesel in Supercritical Metanol. *J. of the American Oil Chemistry Society*, 84, 399-404, 2007a.
- HE, H.; WANG, T.; ZHU, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetables oil using supercritical methanol process. *Fuel*, 86, 442-447, 2007b.
- HEGEL, P.; MABE, G.; PEREDA, S.; BRIGNOLE, E. Phase transition in biodiesel reactor using supercritical methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 6360-6365, 2007.
- HOLANDA, A. *Biodiesel e Inclusão Social*. Brasília: Câmara dos Deputados. Coordenação de Publicações. Série Estudos Científicos e Tecnológicos, n. 1, 2003. 24 p. ISBN 85-7365-339-6
- HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of state for small, large, polydisperse and associating molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, 29, 2284-2294.
- IMAHARA, H.; MINAMI, E.; HARI, S.; SAKA, S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel*, 87, 1-6, 2008.
- IMAHARA, H.; XIN, J.; SAKA, S. Effect of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> addition to supercritical methanol on reactivities and fuel qualities in biodiesel production. *Fuel*, 1329-1332, 2009.
- INOMATA, H.; KONDO, T.; HIROHAMA, S.; ARAI, K. Vapour-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid esters. *Fluid Phase Equilibria*, 46, 41-52, 1989.
- JANDACEK, R. J.; WEBB, M. R. Physical properties of pure sucrose octaesters. *Chemistry and Physics of Lipids*, 22, 163-176, 1978.
- JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions. *Chem. Eng. Comm*, 57, 233-243, 1987.
- JOELIANINGSIH, J.; MEADA, H.; HAGIWARA, H.; NABETANI, H.; SOERAWIDJAYA, T. H.; TAMBUNAN, A. H.; ABDULLAH, K. Biodiesel fuels from palm oil via non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: a kinetic study. *Renewable energy*, 33, 1629-1636, 2008.



- KASTEREN, J. M. N.; NISWORO, A. P. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resources, Conservation and Recycling*, 50, 442-458, 2007.
- KESLER, M.G., LEE, B.I., Improve Predictions of Enthalpy of Fractions. *Hydrocarbon Processing*, 55, 153-158, 1976.
- KONTOGEORGIS, G. M.; VOUTSAS, E. C.; YAKOUMIS, I. V.; TASSIOS, D. P. An equation of state for associating fluids. *Ing. Eng. Chem. Res.*, 36, 4310-4318, 1996.
- KONTOGEORGIS, G. M.; YAKOUMIS, I. V.; MEIJER, H.; HENDRIKS, E.; MOORWOOD, T. Multicomponent phase equilibrium calculations for water-methanol-alkane mixtures. *Fluid phase equilibria*, 158-160, 201-209, 1999.
- KONTOGEORGIS, G. M.; GANI, R. *Computer Aided Property Estimation for Process and Product Design*. Chapter 6, 2004.
- KUSDIANA, D; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, 80, 693–698, 2001.
- KUSDIANA, D; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*, 91, 289-295, 2004.
- LEE, S.; POSARAC, D.; ELLIS, N. An experimental investigation of biodiesel synthesis from waste canola oil using supercritical methanol. *Fuel*, 91, 229-237, 2012.
- LIDE, D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 75th ed. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
- LIMA, R.C.P. *O biodiesel e a inclusão social*. Câmara dos Deputados – Consultoria Legislativa (2004).
- LIPKIND, D.; KAPUSTIN, Y.; UMNAHANANT, P.; CHICKOS, J. S. The vaporization and vapor pressure of a serie of unsaturated fatty acid methyl esters by correlation gas chromatography. *Thermochimica Acta*, 456, n. 2, 94-101, 2007.
- LOPES, J. C. A. *Previsão de pontos de turvação de biodieseis*. Dissertação (Mestrado). Universidade de Aveiro, Departamento de Química, 2007. 110 p.
- LYDERSEN, A. L. *Estimation of Critical Properties of Organic Compounds*. Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng. Exp. Stn. rept. 3, Madison, WI, April, 1955.
- MA, F.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70, 1999.
- MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel*, 83, 2029-2033, 2004.
- MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component. *Fluid Phase Equilibria*, 183-184, 183-208, 2001.

- MARRERO-MOREJON, J.; PARDILLO-FONTDEVILA, E. Estimation of pure compound properties using group-interaction contributions. *AIChE J.*, 45, 615-621, 1999.
- MATOVIC, M.; van MILTENBURG, J. C.; LOS, J.; GANDOLFO, F. G.; FLOTTER, E. Thermal Properties of Tristearin by Adiabatic and Differential Scanning Calorimetry. *J. Chem. Eng. Data*, 50, 1624-1630, 2005.
- MILLER, D. G. Estimating vapor-pressures a comparison of equations. *Industrial and Engineering Chemistry*, 53, 46-57, 1964.
- MCCUTCHEON, J.W. Linoleic acid and its isomers. *Can. J. Res.*, 16, 158-175, 1938.
- MCCUTCHEON, J.W. Linolenic acid and its isomers. *Can. J. Res.*, 16, 231-239, 1940.
- MEDINA-GONZALEZ, Y.; TASSAING, T.; CAMY, S.; CONDORET, J. S. Phase equilibrium of the CO<sub>2</sub>/glycerol system: Experimental data by in situ FT-IR spectroscopy and thermodynamic modeling. *J. of Supercritical Fluids*, 73, 97-107, 2013.
- MENANI, R. No passado e no presente, sempre uma alternativa. *Revista Biodiesel e Agronegócios*, Ed. Letra Boreal, ano 1, n. 1, 2005.
- MICHELSSEN, M. L.; HENDRIKS, E. M. Physical properties from associating models. *Fluid Phase Equilibria*, 180, 2001, 165, 174.
- MILLER, N. F. The wetting of steel surfaces by esters of unsaturated fatty acids. *J. Phys. Chem.*, 50, 300-319, 1946.
- MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical process. *Fuel*, 85, 2476-2483, 2006.
- MIRANDA, J. C. C. *Criação de banco de dados, simulação e análise energética do processo de produção do biodiesel de soja, mamona e pinhão manso*. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP: 2011.
- MORAD, N. A.; KAMAL, A. A. M.; PANAU, F.; YEW, T. W. Liquid specific heat capacity estimation for fatty acids, triacylglycerols, and vegetables oils based on their fatty acid composition. *JAOCs*, 77, n. 9, 2000.
- NAPOLEÃO, A. S. *Determinação da Entropia de Mistura Amônia e Água para Aplicações em Processos de Refrigeração por Absorção*. Tese (doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2003. 138 p.
- NDIAYE, P. M. *Equilíbrio de fases de óleos vegetais e de biodiesel em CO<sub>2</sub>, propano e n-butano*. Tese (doutorado). Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004. 187 p.

NIKITIN, E. D.; PAVLOV, P. A.; SKRIPOV, P. V. Measurement of the critical properties of thermally unstable substances and mixtures by the pulse-heating method. *J. Chem. Thermodynamics*, 25, 869-880, 1993.

NIST, *Livro de química da web*. <http://webbook.nist.gov/chemistry/> Acesso em: março de 2013.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 74, 1457-1463, 1997

OLIVEIRA, M. B.; TELES, A. R. R.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 280, 22-29, 2009.

OLIVEIRA, M. B.; TELES, A. R. R.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Prediction near and supercritical fatty acid ester+alcohol systems with CPA EoS. *J. of Supercritical Fluids*, 52, 241-248, 2010.

OLIVEIRA, M. B. *Modelação do equilíbrio de fases na produção de biocombustíveis*. Tese (Doutorado). Universidade de Aveiro, Departamento de Química, 2010. 193 p.

OLIVEIRA, M. B.; BARBEDO, S.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Liquid-liquid equilibria for the canola oil biodiesel+ethanol+glycerol system. *Fuel*, 90, 2738-2745, 2011.

OMAR, M.M.; DAVIES, E. Vapour Pressures, Heats of Sublimation, and Heats of Vaporisation for Straight-chain Ethyl Esters. *Journal of the Chemical Society. C: Organic*, 0, 2038-2040, 1967.

PEDLEY, J. B.; NAYLOR, R. D.; KIRBY, S. P. *Thermochemical data of organic compounds*. Chapman and Hall, London, 1986.

PENG, D. Y. ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 15, 59-64, 1976.

PERRY, E. S.; WEBER, W. H.; DAUBERT, B. F. Vapor Pressures of Phlegmatic Liquids. I. Simple and Mixed Triglycerides. *J. Am. Chem. S.*, 71, 3720-3726, 1949.

PERRY, H. R.; GREEN, D. W. *Perry's Chemical engineers' handbook*, 7th edition, 1999

PERTERS, C. J.; ARONS, J. S.; SENGERS, J. M. H. L.; GALLAGHER, J. S. Global phase behavior of mixtures of short and long n-alkanes. *AIChE J.*, v. 34, n. 5, p. 834-839, 1988.

PETERSON, C. L.; COOK, J. L.; THOMPSON, J. C.; TABERSKI, J. S. Continuous flow biodiesel production. *Applied Engineering in Agriculture*, 18, 5-11, 2002.

PFOHL, O.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. *PE 2000*: a powerful tool to correlate phase equilibria. Herbert Utz Verlag GmbH, 2000. 155p.

PFOHL, O.; PAGEL, A.; BRUNNER, G. Phase equilibria in systems containing o-cresol, p-cresol, carbon dioxide and ethanol at 323,15-473,15 K and 10-35 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 157, 53-79, 1999.

PHILLIPS, J. C.; MATTAMAL, G. J. Effect of number of carboxyl groups on liquid density of esters of alkylcarboxylic acids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 23, 1-6, 1978.

PITZER, K. S.: The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. I. Theoretical Basis and Virial Coefficients. *Journal of the American Chemical Society*, 77, 3427-3433, 1955.

POLING, B. E; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*. 5 ed. McGraw-Hill, New Yord, 2001. 803 p.

PRATAS, M. J.; FREITAS, S.; OLIVEIRA, M. B.; MONTEIRO, S. C.; LIMA, A. S.; COUTINHO, J. A. P. Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters. *J. Chem. Eng. Data*, 55, 3983-3990, 2010.

PRATAS, M. J.; FREITAS, S.; OLIVEIRA, M. B.; MONTEIRO, S. C.; LIMA, A. S.; COUTINHO, J. A. P. Densities and viscosities of minority fatty acid methyl and ethyl esters present in biodiesel. *J. Chem. Eng. Data*, 56, 2175-2180, 2011a.

PRATAS, M. J.; OLIVEIRA, M. B.; PASTORIZA-GALLEGO, M. J.; QUEIMADA, A. J.; PINEIRO, M. M.; COUTINHO, J. A. P. High-pressure biodiesel density: experimental measurements, correlation, and Cubic-Plus-Association Equation of State (CPA EoS) Modeling. *Energy & Fuels*, 25, 3806-3814, 2011b.

QUESADA-MEDINA, J.; OLIVARES-CARRILO, P. Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol. *J. of Supercritical Fluids*, 56, 56-63, 2011.

RATHORE, V.; MADRAS, G. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel*, 86, 2650-2659, 2007.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The properties of gases and liquids*. 4th ed. New York: McGraw-Hill; 1987.

REID, R.; PRAUSNITZ, J.; SHERWOOD, T. *Properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, New York, 1977; Khimiya, Leningrad, 1982.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. In: An Equation of State. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.*, 44, 233-244, 1949

RIHANI, D. N.; DORAISWAMY, L. K. Estimation of heat capacity of organic compounds from group contributions. *I&EC Fundamentals*, 4, 17-21, 1965.

ROSE, A.; SUPINA, W. P. Vapor pressure and vapor-liquid equilibrium data for methyl esters of the common saturated normal fatty acids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 6, 173-179, 1961.

- ROSE, A.; SCHRODT, V. N. Vapor-liquid equilibria for methyl oleate and methyl stearate binary system. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 9, 12-16, 1964.
- SAKA S, KUSDIANA D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, 80, 225–231, 2001.
- SAKURAMOTO, Y.; SHIMA, M.; ADACHI, S. Autoxidation of mono-, di- and trilinoleoyl glycerols at different concentrations. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 71, 803-806, 2007.
- SANDLER, S. I. *Chemical, biochemical and engineering thermodynamics*. 4 ed. John Wiley ; Sons, Inc, 2006. 945 p.
- SANTANA, A.; MAÇAIRA, J.; LARRAYOZ, M. A. Continuous production of biodiesel from vegetable oil using supercritical ethanol/carbon dioxide mixtures. *Fuel Processing Technology*, 96, 214-219, 2012.
- SANTANDER, C. M. G.; RUEDA, S. M. G.; SILVA, N. L.; CAMARGO, C. L.; KIECKBUSCH, T. G.; MACIEL, M. R. W. Measurements of normal boiling points of fatty acid ethyl esters and triacylglycerols by thermogravimetric analysis. *Fuel*, 92, 158-161, 2012.
- SANTOS, W. L. F. *Modificação e tingimento de filmes e malhas de poli (tereftalato de etileno)*. Tese (doutorado). Programa de pós-graduação em engenharia química. Universidade Estadual de Maringá, 2005. 135 p.
- SAWANGKEAW, R.; BUNYAKIAT, K.; NGAMPASERTSITH, S. Effect of co-solvents on production of biodiesel in supercritical methanol. *Green Chemistry*, 9, 679-685, 2007.
- SAWANGKEAW, R.; BUNYAKIAT, K.; NGAMPASERTSITH, S. A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001–2009). *J. of Supercritical Fluids*, 55, 1-13, 2010.
- SAWANGKEAW, R.; BUNYAKIAT, K.; NGAMPASERTSITH, S. Continuous production of biodiesel with supercritical methanol: Optimization of a scale-up plugflow reactor by response surface methodology. *Fuel Processing Technology*, 92, 2285-2292, 2011.
- SCHUCHART, U.; SERCHELLI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 9, 199-210, 1998.
- SCOTT, T. A.; MACMILLAN JR., D.; MELVIN, E. H. Vapor pressure and distillation of methyl esters of some fatty acids. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44, 172-175, 1952.
- SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. *Fuel*, 87, 2355-2373, 2008.
- SHIGLEY, J.W.; BONOHRST, C.W.; LIANG, C.C.; ALTHOUSE, P.M.; TRIEBOLD, H.O. Physical Characteristics of (a) a Series of Ethyl Esters and (b) a

Series of Ethanoate Esters. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, 32, 213-215, 1955.

SHIMOYAMA, Y.; AWAI, Y.; ABETA, T.; ARAI, Y. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for ethanol+ethyl laurate and ethanol+ethyl myristate systems near critical temperature of ethanol. *Fluid Phase Equilibria*, 264, 228-234, 2008.

SHIMOYAMA, Y.; ABETA, T.; ZHAO, L.; IWAI, Y. Measurement and calculation of vapor-liquid equilibria for methanol +glycerol and ethanol +glycerol systems at 493–573K. *Fluid Phase Equilibria*, 284, 64-69, 2009.

SILVA, M. V. D. *Modelagem molecular aplicada às reações de produção do biodiesel*. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em engenharia química: UFU, 2012. 82 p.

SILVA, L. Y. A.; FALLEIRO, R. M. M.; MEIRELLES, A. J. A.; KRAHENBUHL, M. A. Determination of the vapor pressure of ethyl esters by Differential Scanning Calorimetry. *J. Chem. Thermodynamics*, 43, 943-947, 2011.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. 5 ed. LTC editora: Rio de Janeiro: 2000.

SOAVE, G. Equilibrium constants from modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197-1203, 1972.

SOO, C. *Experimental thermodynamic measurements of biofuel-related associating compounds and modeling using the PC-SAFT equation of state*. Tese (doutorado). MINES Paris Institute of Technology France, 2011.

SONG, E.; LIM, J.; LEE, H.; LEE, Y. Transesterification of RBD palme oil using supercritical methanol. *J. of Supercritical Fluids*, 44, 356-363, 2008.

SOUJANYA, J.; SATYAVATHI, B.; PRASAD, T.E.V. Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures. *J. Chem. Thermo.*, 42, 621-624, 2010.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 111-133, 2000.

STEPANOV, D. A.; ERMAKOVA, A.; ANIKEEV, V. I. Calculations of Phase Equilibria for Mixtures of Triglycerides, Fatty Acids and Their Esters in Lower Alcohols. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 85, 21-25, 2011.

SU, Y. C. *Selection of Prediction Methods for thermophysical properties for process modeling and product design of biodiesel manufacturing*. Dissertação (mestrado). Virginia Polytechnic Institute and State University, Master of Science In Chemical Engineering, 2011. 70 p.

SUPPES, G. J.; GOFF, M. J.; LOPES, S. Latent heat characteristics of fatty acid derivatives pursuant phase change material applications. *Chem. Eng. Sci.*, 58, 1751-1763, 2003.

- TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Production of FAME by palm oil transesterification via supercritical methanol technology. *Biomass and Bioenergy*, 33, 1096-1099, 2009.
- TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction. *J. of Supercritical Fluids*, 53, 88-91, 2010.
- TAN, K. T.; LEE, K. T. A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 2452-2456, 2011.
- TANG, Z.; DU, Z.; MIN, E.; GAO, L.; JIANG, T.; HAN, B. Phase equilibria of methanol triolein system at elevated temperature and pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 239, 8-11, 2006.
- TING, W.; HUANG, C.; GIRIDHAR, N.; WU, W. An enzymatic/acid-catalyzed hybrid process for biodiesel production from soybean oil. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 39, 203-210, 2008.
- TWU, C. An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 16, 137-150, 1984.
- VALLE, P.; VELEZ, A.; HEGEL, P.; MABE, G.; BRIGNOLE, E. A. Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in a batch reactor. *J. of Supercritical Fluids*, 54, 61-70, 2010.
- VARGAFTIK, N.B. *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases*. 2nd ed. Halsted Press, New York, 1975.
- VARMA, M. N.; MADRAS, G. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 1-6, 2007.
- VETERE, A. New correlations for predicting vaporization enthalpies of pure compounds. *The Chemical Engineering Journal*, 17, 157-162-1979..
- VIEIRA, J. M. C. G. *Desenvolvimento de uma biblioteca para cálculo de propriedades termodinâmicas*. Dissertação (Mestrado). Universidade de Aveiro, Departamento de Química, 2007. 131 p.
- VIEITEZ, I.; SILVA, C.; BORGES, G. R.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; GRAMPONE, M. A.; JACHMANIÁN, I. Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol-water mixtures. *Energy & Fuels*, 22, 2805-2809, 2008.
- WARABI, Y., KUSDIANA, D., SAKA, S. Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols. *Appl Biochem Biotech.*, 115, 793-801, 2004a.
- WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohol. *Bioresource technology*, 91, 283-287, 2004b.

WEBER, W.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. Vapour-liquid-equilibria and calculations using the Redlich-Kwong-Aspen-equation of state for tristearin, tripalmitin and triolein in CO<sub>2</sub> propane. *Fluid Phase Equilibria*, 158-160, 659-706, 1999.

WENZEL, B.; TAIT, M.; MODENES, A.; KROUMOV, A. Modelling chemical kinetics of soybean oil transesterification process for biodiesel Production: an analysis of molar ratio between alcohol and soybean oil temperature changes on the process conversion rate. *Bioautomation*, 5, 13-22, 2006.

WILHOIT, R. C.; CHAO, J.; HALL, K. R. Thermodynamic properties of key organic compounds in the carbon range C1 to C4. Part 1. Properties of condensed phases. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, 1-175, 1985.

YIN, J.; XIAO, M.; SONG, J. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. *Energy Conversion and Management*, 49, 908-912, 2008.

YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Predicting the physical properties of biodiesel for combustion modeling. *Transactions of the ASAE*, 46, 6, 1487-1493, 2003.

YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. *Fuel*, 84, 943-950, 2005.

ZONG, L.; RAMANATHAN, S.; CHEN, C. Fragment-based approach for estimating thermophysical properties of fats and vegetable oils for modeling biodiesel production process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 876-886, 2010.