



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



**MODELAGEM DO PONTO CRÍTICO DE MISTURAS  
MULTICOMPONENTES PRESENTES NA PRODUÇÃO DE  
BIODIESEL**

**KAYO SANTANA BARROS**

**UBERLÂNDIA – MG**

**2016**



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



**MODELAGEM DO PONTO CRÍTICO DE MISTURAS  
MULTICOMPONENTES PRESENTES NA PRODUÇÃO DE  
BIODIESEL**

Kayo Santana Barros

Orientadora: Lucienne Lobato Romanielo  
Co-orientadora: Érika Ohta Watanabe

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

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

B277m Barros, Kayo Santana, 1990-  
2016 Modelagem do ponto crítico de misturas multicomponentes  
presentes na produção de biodiesel / Kayo Santana Barros. - 2016.  
130 f. : il.

Orientadora: Lucienne Lobato Romanielo.  
Coorientador: Érika Ohta Watanabe.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Biodiesel - Teses.  
3. Esteres - Teses. 4. Teoria do ponto crítico (Análise  
matemática) - Teses. I. Romanielo, Lucienne Lobato. II. Watanabe,  
Érika Ohta. III. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

---

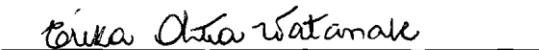
CDU: 66.0

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  
15/02/2016.

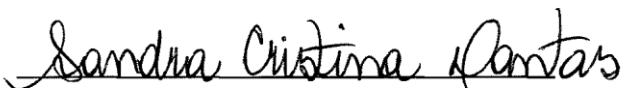
BANCA EXAMINADORA:



Profª. Drª. Lucienne Lobato Romanielo  
Orientadora (PPG-EQ/UFU)



Profª. Drª. Érika Ohta Watanabe  
Co-orientadora (PPG-EQ/UFU)



Profª. Drª. Sandra Cristina Dantas  
(DEQ/UFTM)



Profª. Drª. Carla Eponina Hori  
(PPG-EQ/UFU)



Profª. Drª. Juliana de Souza Ferreira  
(FEQUI/UFU)

Dedico esta dissertação aos amores  
da minha vida: minha mãe Maria  
Alice, meu pai Robson e minha  
irmã Renata.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha orientadora, Lucienne, pelo interesse e disposição em me orientar neste trabalho que foi guiado por suas ideias sempre brilhantes.

À colega de trabalho, Sarah, por sua sensibilidade e tamanha paciência ao me ensinar e ajudar, demonstrando a humildade da qual o mundo precisa.

Aos colegas do laboratório de pesquisa pela companhia e bom humor que deixaram o trabalho mais prazeroso.

Ao Martín Cismondi pela sua valiosa ajuda no desenvolvimento do algoritmo.

Aos professores da pós-graduação que participaram da minha formação e contribuíram de alguma forma com o desenvolvimento do projeto.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Se você quer fazer do mundo um lugar melhor, dê uma olhada em si mesmo e  
então faça uma mudança”

*Michael Jackson*

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE SIMBOLOS .....</b>	<b>ii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>iv</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1. Biodiesel: Cenário mundial e nacional .....	4
2.2. Transesterificação .....	7
2.3. Produção de biodiesel em condições supercríticas .....	11
2.3.1. Adição de co-solventes .....	14
2.4. Equilíbrio de fases a alta pressão .....	15
2.4.1. Classificação dos diagramas de fases de misturas binárias.....	21
2.4.2. Equilíbrio de fases sub e supercrítico na produção de biodiesel.....	24
2.4.3. Transição de fases durante produção de biodiesel sem adição de catalisador .....	27
<b>3. METODOLOGIA.....</b>	<b>31</b>
3.1. Determinação de $T_c$ , $P_c$ e $\omega$ de substâncias puras .....	31
3.1.1. Triglicerídeos, diglycerídeos e monoglycerídeos .....	31
3.1.2. Ésteres .....	32
3.1.3. Glicerol e ácidos graxos .....	33
3.2. Determinação de propriedades críticas de misturas de triglicerídeos (óleos) e misturas de ésteres (biodiesel) .....	33
3.3. Cálculo do ponto crítico de misturas multicomponentes.....	35
3.3.1. Método utilizado.....	35

3.3.2. Misturas Binárias e Pseudo-Binárias.....	38
3.3.3. Misturas Pseudo-Ternárias.....	38
3.3.4. Misturas Pseudo-Quaternárias.....	38
3.3.5. Misturas Pseudo-Quinárias.. ..	39
3.4. Avaliação do parâmetro de interação binária $K_{ij}$ .....	39
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>42</b>
4.1. Determinação de propriedades críticas de substâncias puras.....	42
4.1.1. Triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos .....	42
4.1.2. Ésteres .....	43
4.1.2.1. Ésteres metílicos .....	43
4.1.2.2. Ésteres etílicos .....	45
4.1.3. Glicerol.....	46
4.1.4. Ácidos graxos.....	46
4.2. Determinação de propriedades críticas de misturas de triglicerídeos (óleos) e misturas de ésteres (biodiesel). .....	47
4.3. Determinação de propriedades críticas das misturas .....	49
4.3.1. Misturas binárias .....	49
4.3.1.1. Misturas de álcoois + co-solventes .....	49
4.3.1.3. Misturas de ésteres + co-solvente .....	52
4.3.2. Misturas pseudo-binárias .....	55
4.3.2.1. Misturas de óleos + álcoois.....	55
4.3.3. Misturas pseudo-ternárias .....	57
4.3.3.1. Adição de CO <sub>2</sub> como co-solvente .....	57
4.3.3.2. Adição de propano como co-solvente .....	58
4.3.3.3. Adição de hexano como co-solvente .....	59

4.3.3.4. Adição de ciclo-hexano como co-solvente.....	61
4.3.3.5. Adição de tolueno como co-solvente .....	63
4.3.4. Misturas pseudo-quaternárias .....	66
4.3.5. Misturas pseudo-quinárias .....	72
4.3.5.1. Uso de frações molares de Hegel <i>et al.</i> (2007): Comparação de dados experimentais com resultados calculados neste trabalho .....	73
4.3.5.2. Uso das frações molares de Cao <i>et al.</i> (2005).....	74
4.3.5.3. Uso das frações molares de Han <i>et al.</i> (2005).....	75
4.3.5.4. Uso das frações molares de Tsai <i>et al.</i> (2013) .....	76
4.4. Avaliação do parâmetro de interação binária $k_{ij}$ de misturas envolvidas na produção de biodiesel a altas pressões.....	79
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>86</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>87</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>88</b>
Anexo I .....	102
Anexo II .....	106
Anexo III.....	109

## LISTA DE ABREVIATURAS

AG	Ácidos graxos
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
EXP	Experimental
CP	Ponto Crítico
CPA	Cubic Plus-Association
CPA-PR	Peng-Robinson-Plus-Association
DG	Diglicerídeos
DM	Desvio Médio
DMR	Desvio Médio Relativo
EtOH	Etanol
GLI	Glicerol
KLM	Método de Kesler-Lee
MA	Método de Ambrose
MCG	Método de Constantinou-Gani
MG	Monoglicerídeos
MJR	Método de Joback-Reid
MM	Massa Molar
MMG	Método de Marrero-Gani
MtOH	Metanol
PR-EOS	Equação de Peng-Robinson
RAO	Razão Álcool/Óleo
RCA	Razão Co-solvente/Álcool
RP	Regra de Pitzer
SRK-EOS	Equação de Soave-Redlich-Kwong
TG	Triglicerídeos
vdW	Regra de Mistura de van der Waals

## LISTA DE SÍMBOLOS

$F_{obj}$	Função Objetivo
$\Delta F_{obj}$	Variação da Função Objetivo
$k_{ij}$	Parâmetro de Interação Binária
$l_{ij}$	Parâmetro de Interação Binária
$N_p$	Número de Pontos
$P$	Pressão
$P_c$	Pressão Crítica
$P_r$	Pressão Reduzida
$T$	Temperatura
$T_c$	Temperatura Crítica
$T_r$	Temperatura Reduzida
$x_i$	Fração Molar da Espécie $i$ na Fase Líquida
$Y$	Rendimento
$y_i$	Fração Molar da Espécie $i$ na Fase Vapor
$Z$	Coeficiente de compressibilidade
$z$	Fração Molar na Fase Líquida ou Vapor
$V$	Volume
$\omega$	Fator Acêntrico
$\hat{f}_i^v$	Fugacidade do Componente $i$ em Mistura na Fase Vapor
$\hat{f}_i^l$	Fugacidade do Componente $i$ em Mistura na Fase Líquida
$\hat{\phi}_i^v$	Coeficiente de Fugacidade do Componente $i$ em Mistura na Fase Vapor
$\hat{\phi}_i^l$	Coeficiente de Fugacidade do Componente $i$ em Mistura na Fase Líquida

## RESUMO

Biodiesel é uma mistura de alquil ésteres de ácidos graxos e é obtido industrialmente pela transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta geralmente na presença de catalisadores de caráter ácido ou básico. Contudo, a presença destes catalisadores causa diversas inconveniências ao processo. A transesterificação com álcool em condições supercríticas tem sido então avaliada com sucesso, já que esta é capaz de minimizar as limitações e proporcionar altos rendimentos. A adição de diversos co-solventes tem sido reportada com o objetivo de aumentar a solubilidade entre a mistura álcool/óleo e reduzir a temperatura e pressão operacionais. Entretanto, a grande quantidade de variáveis que influenciam a produção de biodiesel em condições supercríticas torna a avaliação deste processo bastante complexa. Embora algumas substâncias envolvidas na transesterificação não apresentem propriedades críticas definidas experimentalmente, estudos de modelagem empregando equações cúbicas têm grande importância, visto que trabalhos experimentais requerem equipamentos de alto custo, longo tempo e gastos com reagentes. Em virtude do exposto, a presente dissertação de mestrado teve como objetivo determinar o ponto crítico de misturas binárias (álcoois + co-solventes, ésteres + co-solventes), pseudo-binárias (óleos + álcoois), pseudo-ternárias (óleos + álcoois + co-solventes), pseudo-quaternárias (óleos + álcoois + ésteres + glicerol) e pseudo-quinárias (óleos + álcoois + co-solventes + ésteres + glicerol) presentes na produção de biodiesel. Diversos co-solventes, tais como dióxido de carbono, propano, hexano, ciclo-hexano e tolueno foram testados. O método da construção das curvas de ponto de bolha utilizando as equações de estado cúbicas de Peng-Robinson, Soave Redlich-Kwong e regra de mistura de van der Waals foi utilizado. Em adição, foram determinados parâmetros de interação binária de uma variedade de misturas e a partir dos resultados obtidos, foram desenvolvidas correlações deste termo em função da temperatura do sistema binário e das propriedades críticas das substâncias puras. De acordo com os resultados obtidos, a adição de propano e dióxido de carbono na mistura reacional pseudo-ternária reduz significativamente a temperatura crítica ( $T_c$ ) do sistema, contudo, observa-se um aumento expressivo da pressão crítica ( $P_c$ ) especialmente quando adicionado o CO<sub>2</sub>. Já a adição de hexano, ciclo-hexano e tolueno promoveram a redução de  $T_c$  e  $P_c$  simultaneamente. Quanto às misturas pseudo-quaternárias e pseudo-quinárias, observou-se pela avaliação de sistemas reacionais reportados da literatura que a mistura não precisa, necessariamente, se encontrar no estado supercrítico para que sejam obtidos altos rendimentos, embora a pressão do sistema deva estar sempre acima da  $P_c$  da mistura reacional final. Assim, uma possível forma de delimitar a região de operação da transesterificação é:  $0,88 < T_r < 0,95$  e  $1,1 < P_r < 1,5$ . Em relação aos parâmetros de interação binária, a modelagem se mostrou eficaz visto que os desvios na pressão e composição foram reduzidos utilizando os valores dos parâmetros obtidos pela regressão com dados experimentais e pelas correlações.

Palavras-chave: biodiesel, ésteres, modelagem a alta pressão, ponto crítico, co-solventes

## ABSTRACT

Biodiesel is a mixture of alkyl esters and it is industrially obtained by transesterification of vegetable oils or animal fats with a short-chain alcohol usually in the presence of an alkali or acid catalyst. However, the presence of these catalysts causes various inconveniences to the process. The transesterification with alcohol in supercritical conditions has been successfully evaluated since it is able to minimize these limitations and provide high yields. The addition of various co-solvents has been reported aiming the increase of the solubility of the alcohol/oil mixture and the reduce of operational temperature and pressure. However, the large number of variables which influence the production of biodiesel in supercritical conditions makes the assessment of this process very complex. Although some pure substances involved in the transesterification do not have critical properties experimentally defined, modeling studies employing cubic equations are very important since experimental works require costly equipment, long time and high reagents costs. In view of the exposed, the present master thesis aimed to determine critical points of binary mixtures (alcohol + co-solvent, ester + co-solvent), pseudo-binary (oil + alcohol) pseudo-ternary (oil + alcohol + co-solvent), pseudo-quaternary (oil + alcohol + ester + glycerol) and pseudo-quinary (oil + alcohol + co-solvent + ester + glycerol) present in biodiesel production. Various co-solvents such as carbon dioxide, propane, hexane, cyclohexane and toluene were tested. The method of construction of the bubble point curve using the cubic equation of state Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong and van der Waals mixing rules was used. In addition, binary interaction parameters were determined of a variety of mixtures and correlations were developed as function of the system temperature and critical properties of pure substances. According to the results, the addition of propane and carbon dioxide in the pseudo-ternary reaction mixture significantly reduced the critical temperature ( $T_c$ ) of the system, however, a significant increase in critical pressure ( $P_c$ ) was verified especially when CO<sub>2</sub> was added. The addition of hexane, cyclo-hexane and toluene promote the simultaneously reduction of  $T_c$  and  $P_c$ . For the pseudo-quaternary and pseudo-quinary mixtures, it was verified in the evaluation of reactive systems reported in literature that the mixture do not need, necessarily, to be in the supercritical state to obtain high yields, although the system pressure must always be above the  $P_c$  of the final reaction mixture. Thus, one possible way to define the transesterification operating region is: 0, 88 <  $T_r$  < 0.95 and 1.1 <  $P_r$  < 1.5. Regarding the binary interaction parameters, the modeling was effective since the deviations in pressure and composition were reduced using the parameter values which were obtained by regression with experimental data and by the correlations.

Keywords: biodiesel, esters, high pressure modeling, critical point, co-solvents

## **1. INTRODUÇÃO**

A partir da Revolução Industrial, a humanidade passou a explorar cada vez mais as reservas naturais de combustíveis fósseis, causando desequilíbrios e incertezas acerca de seu uso excessivo. O desenvolvimento econômico mundial é dependente do petróleo, visto que setores industriais, agrícolas e de transporte consomem grande quantidade de energia para manterem sua demanda diária, além do próprio consumo da sociedade. Entretanto, a combustão deste material emite partículas de hidrocarbonetos e gases como CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub> e CH<sub>4</sub>, os quais agravam os atuais problemas ambientais, além da presença de compostos contendo enxofre que geram perigosas substâncias. Desta forma, óleos vegetais passaram a ser considerados como possíveis fontes de energia, mas determinadas características como alta viscosidade, baixa volatilidade e reatividade dos hidrocarbonetos insaturados impossibilitaram seu uso direto em motores a diesel (BHARATHIRAJA *et al.*, 2014). Esforços têm sido feitos para encontrar uma forma de produção de energia renovável, sustentável e que agrida menos o meio ambiente, e diversos biocombustíveis têm se mostrado uma alternativa interessante quando comparados ao diesel. Dentre os biocombustíveis, destaca-se o biodiesel devido à sua melhor qualidade de ignição, conteúdo de energia comparável, maior densidade, maior segurança operacional pelo maior ponto de inflamação, caráter não-tóxico de seus gases emissores, teor de enxofre próximo a zero e sua origem renovável (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000; MA e HANNA, 1999; RAMADHAS *et al.*, 2004; ANAND *et al.*, 2010).

O biodiesel é composto por uma mistura de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeias longas e é produzido industrialmente pela reação de transesterificação entre triglicerídeos, presentes em óleos vegetais e gorduras animais, com um álcool de cadeia curta como metanol e etanol, sendo o glicerol formado como produto secundário. Essa reação ocorre na presença de um catalisador de caráter básico, ácido ou enzimático quando realizada em condições subcríticas, devido à baixa solubilidade da mistura álcool + óleo e consequente formação de duas fases. Além disso, a transesterificação convencional possui determinadas limitações devido às características dos catalisadores que exigem, por exemplo, óleos com baixo teor de ácidos graxos livres e água, além de possuírem alto custo e dificultarem a separação final dos produtos (DEMIRBAS, 2009a).

A fim de superar as dificuldades encontradas no processo convencional, Saka e Kusdiana (2001) foram pioneiros em estudos de transesterificação não-catalítica em condições supercríticas e verificaram a potencialidade do estudo devido à obtenção de altas conversões gastando-se pouco tempo e utilizando um óleo de baixo custo. De acordo com Imahara *et al.* (2009), este processo se mostra interessante do ponto de vista cinético/termodinâmico devido à alta energia cinética e alta densidade que as moléculas possuem no estado supercrítico como ocorrem com gases e líquidos, respectivamente, fazendo com que ocorra um grande incremento na reatividade. Diversos trabalhos sobre transesterificação em condições supercríticas foram então publicados para aprimorar o processo e buscar formas de reduzir as condições operacionais tais como temperatura, pressão e razão álcool/óleo (DEMIRBAS, 2002; DEMIRBAS, 2005; ANISTECU *et al.*, 2008; GLIŠIC e ORLOVIC, 2012). A utilização de co-solventes como dióxido de carbono, propano, hexano e heptano passou então a ser avaliada (HAN *et al.*, 2005; CAO *et al.*, 2005; HEGEL *et al.*, 2007; YIN *et al.*, 2008; TAN *et al.*, 2010; TSAI *et al.*, 2013) e foi verificado que estes são capazes de aumentar a solubilidade da mistura reacional, causando um aumento na conversão e rendimento do biodiesel. Desta forma, adicionando-se co-solvente no processo é possível obter uma mistura de álcool + óleo em apenas uma fase utilizando condições operacionais mais brandas. Entretanto, as conclusões dos trabalhos experimentais ainda se contradizem quanto à quantidade de co-solvente necessária para a melhor solvatação da mistura reacional e consequente alcance de uma única fase supercrítica.

Em virtude do exposto, a presente dissertação de mestrado teve como objetivo avaliar o equilíbrio de fases de misturas presentes na produção de biodiesel sem e com adição de diversos co-solventes e determinar temperaturas ( $T_c$ ) e pressões crítica ( $P_c$ ) de misturas binárias (álcoois + co-solventes, ésteres + co-solventes), pseudo-binárias (óleos + álcoois), pseudo-ternárias (óleos + álcoois + co-solventes), pseudo-quaternárias (óleos + álcoois + ésteres + glicerol) e pseudo-quinárias (óleos + álcoois + co-solventes + ésteres + glicerol) utilizando um método de construção de isopletas similar ao proposto por Cismondi e Michelsen (2007) com o critério proposto por Zier vogel e Poling (1983) para determinar se a variável iterativa deve ser temperatura ( $T$ ) ou pressão ( $P$ ) nos cálculos de ponto de bolha. Com o cálculo de  $T_c$  e  $P_c$ , foram avaliadas as propriedades reduzidas das misturas pseudo-quaternárias e pseudo-quinárias a fim de relacioná-las com resultados experimentais de equilíbrios de fases encontrados na literatura e buscar entender as

contradições que dizem respeito a estes complexos sistemas. Foram testadas equações de estado cúbicas de Soave-Redlich-Kwong (SRK-EOS) e Peng-Robinson (PR-EOS) a fim de verificar qual equação é capaz de predizer as propriedades críticas com menor desvio em relação a dados experimentais. Foram avaliados metanol e etanol e óleos de soja, coco, girassol e palma. Em relação à influência de co-solventes, foram avaliados CO<sub>2</sub>, propano, hexano, ciclo-hexano e tolueno.

Para melhor entendimento e organização, a presente dissertação está dividida em cinco capítulos adicionais. O Capítulo 2 trata de assuntos, direta ou indiretamente, relacionados aos temas aqui abordados e expõe trabalhos já publicados na literatura que fornecem embasamento teórico à pesquisa aqui desenvolvida e suportam as discussões realizadas nas seções posteriores. O Capítulo 3 exibe a metodologia empregada, bem como as equações utilizadas para realização dos cálculos. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e as discussões realizadas e o Capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas na dissertação.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste tópico, serão abordados os principais assuntos relacionados à presente dissertação, iniciando-se pelo atual cenário de produção e consumo de biodiesel no mundo e no Brasil, seguido pela definição da transesterificação catalítica (convencional), não catalítica com álcool em condições supercríticas, adição de co-solventes no processo, apresentação dos estudos de transição de fases já realizados por outros autores e dos fundamentos termodinâmicos utilizados nos cálculos que serão exibidos na seção de Resultados e Discussão.

### **2.1. Biodiesel: Cenário mundial e nacional.**

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), espera-se que a demanda de energia primária do mundo cresça 55% de 2005 a 2030 com uma taxa média anual de 1,8% devido à industrialização mundial (SORATE e BHALE, 2015), a qual tem gerado preocupação acerca do uso inconsciente e exacerbado dos combustíveis fósseis, principais emissores de partículas que agravam o efeito estufa.

Considerando as consequências ambientais geradas pelo uso excessivo do petróleo, a sua substituição por combustíveis renováveis já se tornou uma realidade e ganha cada vez mais atenção no meio científico e industrial. O biodiesel tem se destacado entre os biocombustíveis devido à sua fonte renovável e menor geração de poluentes, sendo seus maiores consumidores os Estados Unidos da América (15,2%), China (12%), seguidos por Índia (4,8%), Alemanha (4,38%), França (3,9%) e Brasil (3,4%). Em relação à sua obtenção, a União Europeia, Estados Unidos da América e Brasil representam 80% de toda produção global (SPERANZA *et al.*, 2015).

No Brasil, além do clima ideal e abundante quantidade de terras para cultivo de diferentes matérias-primas (KLIGERMAN e BOUWER, 2015), há o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) que aumentou a demanda de biodiesel pela adição de 7% deste biocombustível ao diesel, o que tornou o país um importante produtor e consumidor do material. Além do Programa incentivar a produção de biodiesel, ele estimula também a inclusão social das pessoas envolvidas na produção, especialmente pequenos fazendeiros, melhorando a qualidade de vida daqueles que necessitam de apoio para sobrevivência (CÉSAR *et al.*, 2015).

A Figura 2.1 apresenta a evolução da produção do biocombustível no Brasil nos últimos anos considerando sua produção, demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), na qual é possível verificar um aumento expressivo de todas as variáveis avaliadas de 2006 – 2014.

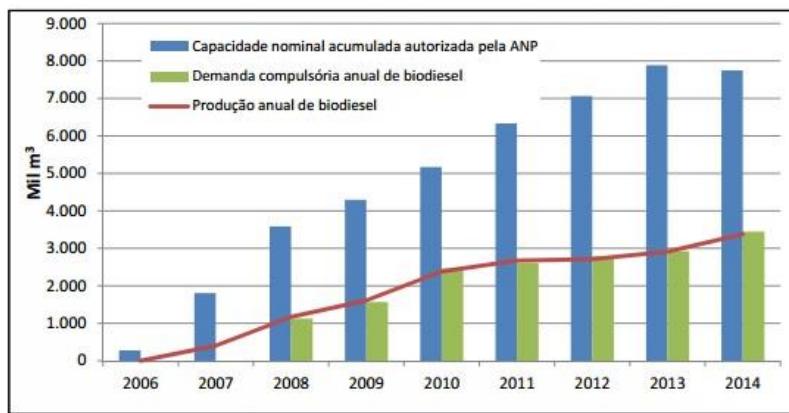


Figura 2.1 – Evolução anual da produção, demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP de 2006 a 2014 no Brasil (ANP, 2016).

A Figura 2.2 apresenta o gráfico de produção, demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP de biodiesel por regiões do Brasil em Setembro de 2015, a partir da qual é possível notar que o centro-oeste e sul do país são líderes em capacidade nominal e produção do biocombustível em relação às demais regiões.

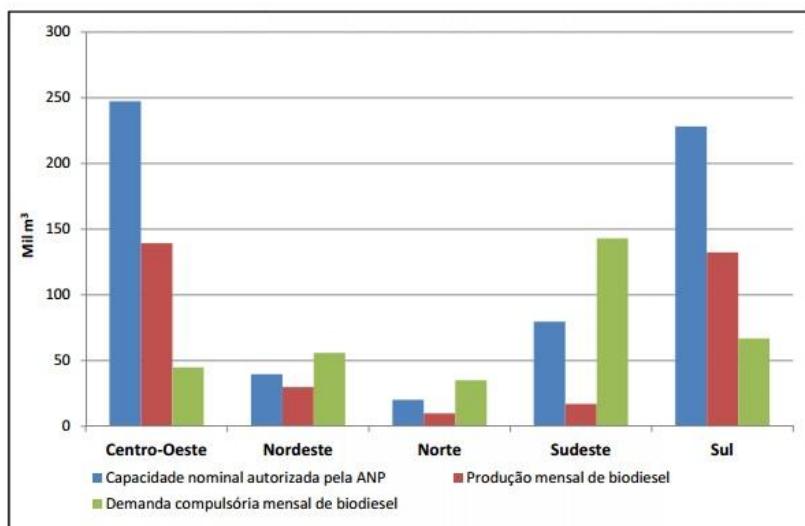


Figura 2.2 - Produção, demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP de biodiesel por regiões do Brasil no mês de Setembro de 2015 (ANP, 2016).

Quanto às matérias-primas, apesar da maior fonte de biomassa cultivada no Brasil ser a cana de açúcar (15,4%) devido à produção do etanol (KLIGERMAN e BOUWER, 2015), a indústria de soja é altamente desenvolvida e boa parte da produção é destinada às indústrias de biodiesel, de forma que em 2014, 88,6% do biodiesel produzido foi proveniente desta biomassa (CÉSAR *et al.*, 2015).

A Tabela 2.1 apresenta o percentual das matérias-primas utilizadas para produção do biodiesel por região do Brasil em Setembro de 2015.

Tabela 2.1 – Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região do Brasil em Setembro de 2015 (ANP, 2016).

	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de soja	99,50%	54,08%	82,64%	40,67%	69,69%
Gordura Bovina	0,50%	28,14%	12,26%	54,88%	26,70%
Óleo de Algodão		17,78%	4,05%	1,74%	
Outros Materiais Graxos			0,44%		1,35%
Óleo de fritura usado			0,25%	2,71%	0,39%
Gordura de Porco			0,21%		1,86%
Gordura de Frango			0,15%		

Mais de 350 tipos de óleos já foram identificados ao redor do mundo como possíveis candidatos à produção de biodiesel (ANAND *et al.*, 2011). A matéria-prima é um fator crucial para viabilidade do processo devido às suas propriedades físicas, químicas, preço e à grande preocupação acerca da competição da agricultura destinada ao biocombustível e à alimentação (ARANSIOLA *et al.*, 2014). Para sua escolha, deve-se considerar o teor de óleo presente no material, a complexidade para extração assim como a possível utilização de um solvente, produtividade por unidade de área, logística da matéria-prima e o impacto socioambiental, em adição a vários outros fatores (COSTA NETO *et al.*, 2000). Além disso, a produção encontra barreiras como o custo de 1,5 – 3 vezes maior quando comparado ao diesel (DEMIRBAS, 2009b) tornando-se economicamente inviável na ausência de subsídios do governo (DESHPANDE *et al.*, 2010).

Desta forma, mais estudos relacionados à transesterificação (principal método empregado para obtenção do biodiesel) são necessários para viabilizar o emprego deste biocombustível a nível mundial e torná-lo mais competitivo no mercado.

## 2.2. Transesterificação

Óleos vegetais ou gorduras animais são majoritariamente compostos por triglicerídeos, os quais são resultantes da combinação entre três moléculas de ácido graxo e uma molécula de glicerol (GOMES, 2009). Além de triglicerídeos, estão presentes os ácidos graxos livres, que são ácidos carboxílicos geralmente obtidos pela hidrólise de óleos e gorduras e classificados de acordo com o número de insaturações presentes na cadeia carbônica (CARVALHO *et al.*, 2003), além de fosfolipídios, esteróis, água, aromáticos e outras impurezas (LOPES, 2007). A composição de cada triglicerídeo presente em determinado óleo depende de sua fonte e, geralmente, a relação é dada em termos dos ácidos graxos presentes na estrutura da molécula (SILVA, 2012).

Rudolph Diesel verificou em 1900 que estas moléculas de triglicerídeos eram prováveis substitutos ao diesel convencional. Contudo, o uso direto de óleos em motores se mostrou inviável devido às características de alta viscosidade e de teor de ácidos graxos livres (FALCÃO, 2011), causando, por exemplo, formação de coque nos injetores de forma que estes fossem danificados (BHARATHIRAJA *et al.*, 2014). Verificou-se então que era necessário desenvolver processos que viabilizassem seu uso em motores a diesel e então passaram a ser avaliados, por exemplo, a micro emulsificação, pirólise, craqueamento catalítico e a transesterificação, a qual é comprovadamente mais eficiente dentre os processos citados (FALCÃO, 2011).

A reação de transesterificação, método convencional de produção de biodiesel, ocorre entre um triglicerídeo proveniente de óleos vegetais ou gordura animal com um álcool de cadeira curta, como metanol ou etanol, para formar os ésteres como produto principal, os quais darão origem ao biodiesel e a glicerina como produto secundário, na presença de catalisadores de caráter ácido, básico ou mesmo enzimático.

O esquema da reação global está presente na Figura 2.3.

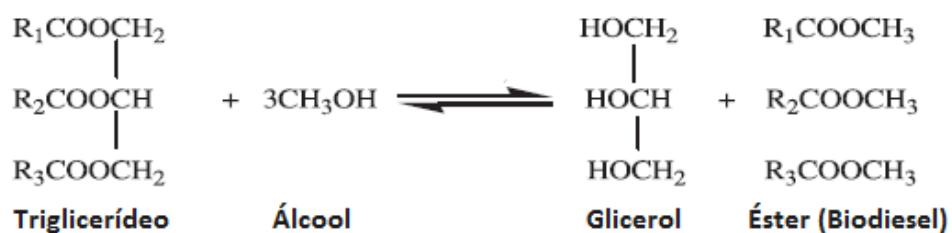


Figura 2.3 – Reação Global de transesterificação. (Adaptada de Islam *et al.*, 2014).

Contudo, a transesterificação consiste de um número de reações consecutivas e reversíveis, iniciando pela conversão do triglicerídeo em diglicerídeo, em seguida este se transforma em monoglicerídeo e finalmente é formado o glicerol. A Figura 2.4 mostra a descrição destas etapas.

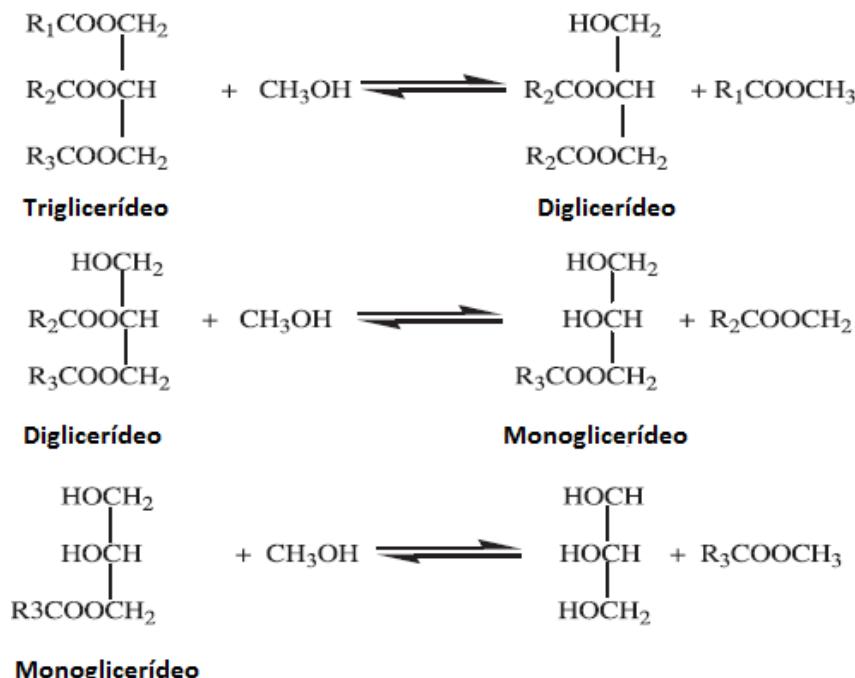


Figura 2.4 – Descrição das etapas de transesterificação. (Adaptada de Islam *et al.*, 2014).

Quando utilizados catalisadores ácidos, tais como ácido sulfúrico e sulfônico, altos rendimentos são obtidos, mas com uma baixa taxa de reação fazendo com que o tempo gasto seja extremamente alto (FALCÃO, 2011). Quando catalisadores básicos são utilizados, uma maior taxa de reação é obtida, mas estes são bastante sensíveis à quantidade de água e ácidos graxos livres presentes nos óleos, sendo produzidos componentes saponificados que precisam ser tratados antes de serem descartados no meio ambiente ou reciclados para o processo, de forma que a remoção destes componentes saponificados é a etapa mais longa e quando presentes, retardam significativamente a separação de fases e são capazes de desativar o catalisador (MA e HANNA, 1999). Considerando as desvantagens apresentadas, ocorre um aumento do preço do biodiesel e diminuição de sua sustentabilidade, visto que devem ser utilizados apenas óleos virgens descartando a possibilidade de reutilizar óleos de fritura, por exemplo. Com ambos os catalisadores, altas razões álcool/óleo são exigidas para se obter altos rendimentos, o que acaba comprometendo a recuperação da glicerina (DEMIRBAS, 2005). Em relação ao

tipo de catalisadores utilizados, estes podem ser homogêneos ou heterogêneos. Apesar de ser o mais empregado industrialmente, o método de catálise homogênea apresenta algumas desvantagens principalmente do ponto de vista ambiental, eficiência e flexibilidade de matéria-prima.

Recentemente, tem-se estudado a catálise enzimática pela lipase como uma alternativa ao processo tradicional da transesterificação. Lipases são biocatalisadores que trabalham em condições operacionais intermediárias e requerem menos energia, além de serem capazes de esterificar ácidos graxos livres e transesterificar triglicerídeos. Desta forma, nenhum pré-tratamento é requerido e a reutilização do catalisador se torna possível quando usada a enzima em sua forma imobilizada. Entretanto, as lipases imobilizadas podem sofrer inibição e a limitação de transferência de massa causam uma queda da taxa de reação (TAHER *et al.*, 2014). Para superar este problema, solventes orgânicos são utilizados a fim de melhorar a difusividade do substrato nos locais ativos da enzima (ROYON *et al.*, 2007; JEONG e PARK, 2008; CHEN *et al.*, 2011; GARLAPATI *et al.*, 2013; TAHER *et al.*, 2011). O uso de CO<sub>2</sub> supercrítico (SC-CO<sub>2</sub>) na catálise enzimática também tem sido avaliado e apresenta vantagens em relação aos solventes tradicionais, já que este é capaz de modificar a formação da lipase, aumentar a estabilidade e atividade catalítica, além de ser inerte, não-inflamável, possuir temperatura e pressão críticas moderadas (WIMMER e ZAREVÚCKA, 2010; GIEBAUF e GAMSE, 2000), não requerer separação do glicerol já que a solubilidade deste no SC-CO<sub>2</sub> é baixa (MADRAS *et al.*, 2004) e apresentar uma maior taxa de reação (KONDO *et al.*, 2002; TEWARI *et al.*, 2004).

Determinados trabalhos na literatura avaliaram o uso de diferentes álcoois na produção de biodiesel para buscar minimizar as desvantagens daqueles comumente utilizados. Warabi *et al.* (2004b) testaram metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-octanol em condição supercrítica (573 e 623 K) utilizando óleo de canola em reator batelada e razão álcool/óleo (RAO) = 42. Foi verificado que quanto maior a cadeia do álcool, a reação se torna mais complexa, gastando-se um tempo superior para obtenção de mesma conversão obtida com metanol. A 623 K, por exemplo, foram gastos 2 minutos para obtenção de conversão acima de 90% quando utilizado metanol enquanto foram necessários 20 minutos com 1-octanol. Segundo os autores, o uso de metanol e etanol é de fato mais interessante na produção de biodiesel devido ao comprimento de suas cadeias.

Apesar do metanol ser o principal álcool utilizado na transesterificação em larga escala devido ao seu baixo custo, disponibilidade e vantagens de suas propriedades químicas e físicas como sua alta reatividade (MENEGHETTI *et al.*, 2006; ARANSIOLA *et al.*, 2014), este não é renovável. O uso do etanol é visto como uma alternativa interessante ao metanol visto que é obtido facilmente pelo processo de fermentação, é independente do petróleo e possui maior solubilidade em óleos quando comparado ao metanol, fazendo com que o estado supercrítico seja alcançado em condições inferiores. A produção de ésteres etílicos ao invés de metílicos se mostra também mais interessante pelo carbono extra da molécula que leva ao aumento do conteúdo energético, número de cetano (ENCINAR *et al.*, 2002) e redução da sua viscosidade (TYSON, 2001). Além disso, o biodiesel etílico tende a ser menos poluente quando comparado ao metílico devido à ausência de hidrocarbonetos derivados do petróleo (CORRÊA e ARBILLA, 2006). Nos últimos anos, diversos autores tem estudado a transesterificação com etanol em condições sub e supercríticas com resultados satisfatórios (WARABI *et al.*, 2004a; WEN *et al.*, 2009; VARMA *et al.*, 2010; SANTANA *et al.*, 2012). Como a reação é reversível, utiliza-se álcool em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido de formação de produtos e aumentar a conversão.

O processo de transesterificação pode se dar em reatores contínuos ou batelada e na maioria dos estudos presentes na literatura o método em batelada é mais utilizado por oferecer uma maior flexibilidade de fontes de óleo e condições operacionais, como temperatura e pressão, além de apresentar menor custo de construção (HELWANI *et al.*, 2009). Entretanto, processos em batelada apresentam diversas desvantagens, tais como: demandam alto investimento devido aos grandes volumes requeridos de reatores, são inherentemente menos eficientes devido ao *start-up* e *shut-down*, ocorre variação de qualidade do produto final de acordo com cada batelada, possuem maiores custos operacionais e requerem um tempo mais longo devido à realização de todos os estágios no mesmo reator (DARNOKO e CHERYAN, 2000; THANH *et al.*, 2010; MAÇAIRA *et al.*, 2011). Considerando as limitações citadas acima, diversos autores têm realizado trabalhos utilizando reatores contínuos com obtenção de produtos com qualidade mais consistente e reproduzível (BUNYAKIAT *et al.*, 2006; ANISTECU *et al.*, 2008; VIEITEZ *et al.*, 2008). Segundo Aransiola *et al.* (2014), plantas de escala média e grande se sobressaem em operação contínua enquanto a produção em pequena escala tende a ser mais interessante utilizando reatores em batelada.

Em relação ao glicerol, este é formado como produto secundário na transesterificação com metanol ou etanol e seu excesso tem causado preocupação no meio científico por gerar uma queda significativa de seu preço no mercado além de sua contaminação pelo metanol, que o torna indevido para o mercado consumidor. Processos livres de formação do glicerol tem sido então estudados, substituindo o álcool reacional por metil acetato ou dimetil carbonato (SAKA e ISAYAMA, 2009; ILHAM e SAKA, 2009; CAMPANELLI *et al.*, 2010; ANG *et al.*, 2014; GOEMBIRA e SAKA, 2014), gerando triacetina como subproduto. Contudo, poucos trabalhos sobre o assunto foram publicados de forma mais detalhada e já se sabe que este processo tem como inconveniente um consumo de energia muito alto que o inviabiliza industrialmente (ANG *et al.*, 2014). Outra forma de suavizar os impactos causados pelo excesso de glicerol formado tem sido utilizá-lo na síntese de metanol utilizando catalisadores heterogêneos, sendo o glicerol primeiramente transformado em gás de síntese e em seguida em metanol (SINADINOVIC-FIŠER *et al.*, 2001; GOETSCH *et al.*, 2008).

### **2.3. Produção de biodiesel em condições supercríticas**

Como já citado anteriormente, a transesterificação convencional com catalisadores ácidos ou básicos apresenta algumas desvantagens operacionais (KOMERS *et al.*, 2001; MADRAS *et al.*, 2004; CAMPANELLI *et al.*, 2010). A fim de superá-las, Saka e Kusdiana (2001) foram pioneiros na investigação da transesterificação não-catalítica de óleo vegetal com metanol em condições supercríticas. Os autores utilizaram um reator batelada pré-aquecido a 623 e 673 K, pressão de 450 a 650 bar, razão molar metanol/óleo de 42:1 e observaram que 240 segundos foram suficientes para converter o óleo em ésteres metílicos com um rendimento de 95%, superior a quando utilizados catalisadores de caráter básico. Foi observado também que a constante dielétrica do metanol líquido, que tende a diminuir no estado supercrítico, causa um aumento da solubilidade do óleo no metanol, resultando em um sistema com uma única fase.

Outros estudos foram feitos para avaliar a influência da presença de ácidos graxos livres e água no material em condições supercríticas (KUSDIANA e SAKA, 2004; WARABI *et al.*, 2004a). Nestes trabalhos foi observado que os ácidos graxos livres presentes no óleo são simultaneamente convertidos em ésteres metílicos pela reação de esterificação com metanol supercrítico. Desta forma, neste processo torna-se possível o uso de matérias-primas com baixo custo e alto teor de água e ácidos graxos livres sem o

comprometimento do rendimento. A Tabela 2.2 sumariza as principais vantagens encontradas por Saka e Kusdiana (2001) na transesterificação em condições supercríticas em relação ao processo convencional.

Tabela 2.2 – Principais vantagens da transesterificação não-catalítica em condições supercríticas reportadas por Saka e Kusdiana (2001) (adaptado).

	Método convencional	Com metanol supercrítico
Tempo de reação	1-8 horas	120-240 segundos
Condições de reação	1 bar, 303 – 338 K	>81 bar, > 512 K
Catalisador	Ácido ou básico	Nenhum
Ácidos graxos livres	Geram produtos saponificados	Geram ésteres metílicos
Rendimento	-	95%
Remoção para purificação	Metanol, catalisador e produtos saponificados	Metanol
Processo	Complicado	Simples

Segundo Falcão (2011), a relação entre a redução da constante dielétrica do álcool (muito polar) e o aumento da solubilidade da mistura álcool + óleo citada por Saka e Kusdiana (2001) se dá pela significativa redução do número de pontes de hidrogênio entre moléculas de álcool que formam verdadeiros conglomerados ligando o oxigênio de uma hidroxila ao hidrogênio de outra hidroxila. Em consequência, o álcool passa a ter um comportamento hidrofóbico possibilitando que os triglicerídeos, os quais possuem baixa polaridade, solvatem-se com maior facilidade, formando assim uma mistura homogênea.

Após as promissoras constatações feitas por Saka e Kusdiana (2001), vários outros trabalhos que avaliaram a transesterificação não-catalítica em condição supercrítica foram publicados.

Demirbas (2002) avaliou a transesterificação de seis diferentes óleos vegetais com metanol supercrítico em um reator batelada e verificou que a 311 K as viscosidades dos ésteres metílicos variam de 2,8 a 3,5 mm<sup>2</sup>/s e são levemente maiores do que do diesel (2,7 mm<sup>2</sup>/s) na mesma temperatura. O autor também notou que utilizando metanol supercrítico há um aumento do rendimento, que chegou a 95% em 300 segundos e temperatura de 523 K. Por fim, o autor avaliou a relação entre rendimento e razão molar metanol/óleo e concluiu que com a razão de 41:1 obtém-se rendimento em torno de 99%.

Madras *et al.* (2004) avaliaram a transesterificação de óleo de girassol com metanol e etanol sub e supercríticos em várias temperaturas (473 - 673 K), pressão de 200 bar e razão molar álcool/óleo de 40:1. Ao utilizarem metanol supercrítico, ocorreu um aumento da conversão de 78 para 96%. Com etanol o comportamento foi similar, mas com uma conversão ainda maior devido ao parâmetro de solubilidade deste álcool no óleo ser inferior à do metanol. Os autores também avaliaram o uso de dióxido de carbono supercrítico na síntese enzimática do biodiesel e encontraram valores baixos de conversão (27 – 30%). Foi concluído que, dentre os processos estudados, a reação de transesterificação não-catalítica em condição supercrítica apresenta maiores vantagens como alta conversão em apenas 10 minutos de operação e nenhuma reação de saponificação mesmo com presença de água e ácidos graxos livres no óleo.

Bunyakiat *et al.* (2006) testaram, em um reator tubular, a transesterificação de óleo de coco e de semente de palma com metanol supercrítico na ausência de catalisadores em temperaturas de 543, 573 e 623 K, pressões de 100 e 190 bar e várias razões álcool/óleo entre 6 – 42. No estudo, verificou-se que as condições indicadas são 623 K, 190 bar e razão álcool/óleo de 42, gastando-se um tempo de 400 segundos para obtenção de cerca de 95% com ambos os óleos.

Lee *et al.* (2012) estudaram a produção de biodiesel utilizando óleo de canola e metanol supercrítico sob condições moderadas de *T* e *P* (513 - 543 K/100 bar) a fim de evitar a degradação térmica dos ésteres metílicos, tempo de residência de 15 a 45 minutos e diferentes razões molares. Os autores observaram que o maior rendimento obtido foi de 100% a 543 K, 100 bar e razão molar metanol/óleo de 2:1 para um tempo de 45 minutos. Os autores também verificaram que utilizando condições supercríticas de metanol ocorreu a decomposição e metanólise do glicerol, produzindo assim ésteres como palmitato e oleato metílicos além de componentes oxigenados que podem ser utilizados como aditivos de combustível.

Além da formação de apenas uma fase da mistura reacional da transesterificação em condição supercrítica, a maioria dos autores citados verificaram que após a reação é possível separar com facilidade os produtos através de sucessivas despressurizações, gastando-se menos tempo para purificar a mistura de ésteres.

### **2.3.1. Adição de co-solventes**

Embora estudos revelem que a produção de biodiesel em condição supercrítica seja bastante promissora, um obstáculo encontrado é o alto custo energético para manter as altas temperaturas e pressões que garantam que a mistura permaneça em tal condição. Desta forma, pesquisadores tem direcionado suas pesquisas à implementação de processos com co-solventes que sejam capazes de aumentar a solubilidade álcool/óleo e consequentemente reduzir as condições operacionais.

Cao *et al.* (2005) investigaram a transesterificação de óleo de soja com metanol supercrítico na presença de propano como co-solvente em um reator batelada e observaram que as condições “ótimas” de operação foram: temperatura de 553 K, pressão de 128 bar, razão molar de propano/metanol igual a 0,05 ou superior, razão molar metanol/óleo igual a 24 e nenhum catalisador envolvido, proporcionando um rendimento de 98% em apenas 10 minutos. Os autores concluíram que utilizando propano como co-solvente há uma queda considerável das condições operacionais e um aumento significativo da constante da taxa de reação.

Han *et al.* (2005) estudaram a adição de dióxido de carbono como co-solvente na transesterificação não-catalítica de óleo de soja com metanol utilizando o mesmo tipo de reator testado por Cao *et al.* (2005). Neste estudo, foi demonstrado que com temperatura de 553 K, razões molares álcool/óleo (RAO) e co-solvente/álcool (RCA) de 24 e 0,1; respectivamente, é possível obter rendimento de 99% em 10 minutos de reação. Entretanto, os autores notaram um aumento significativo da pressão quando utilizado o co-solvente em altas razões molares de metanol/óleo.

Yin *et al.* (2008) investigaram a produção de biodiesel em reator batelada utilizando óleo de soja e metanol supercrítico a 533, 573 e 623 K com uma razão molar álcool/óleo igual a 42 e avaliaram o uso de co-solventes como hexano, dióxido de carbono e catalisador de hidróxido de potássio. Os autores observaram que, ainda sem a utilização de co-solvente e catalisador, a conversão aumentou com aumento da temperatura e o máximo valor de rendimento obtido foi de 95% a 623 K em apenas 10 minutos de reação. Ao adicionarem 2,5 wt% de hexano, os autores verificaram um aumento do rendimento de 67,7 para 85,5%, devido ao aumento da solubilidade entre metanol e óleo. Sabendo-se que dióxido de carbono é um bom solvente para pequenas e moderadas moléculas orgânicas, de baixo custo e fácil uso, os autores investigaram seu uso na transesterificação

em condições supercríticas e obtiveram máximo rendimento de 90,6% a 573 K, razão molar de CO<sub>2</sub>/metanol de 0,2 e razão de metanol/óleo de 42 em 30 minutos de operação. Neste estudo, os autores concluíram que o uso de metanol supercrítico se torna bastante interessante devido ao curto tempo reacional, alto rendimento e pureza do produto final.

Tsai *et al.* (2013) avaliaram o uso de dióxido de carbono como co-solvente na transesterificação não catalítica de óleo de girassol com metanol e verificaram que o rendimento alcançou cerca de 70% a 592 K, 100 bar, razão molar álcool/óleo de 25:1 em apenas 23 minutos. Os autores concluíram que a adição de dióxido de carbono é incapaz de aumentar o rendimento dos ésteres quando utilizadas condições subcríticas. Já o aumento da temperatura causa um aumento da taxa de reação, que é insensível à pressão.

Em outros trabalhos publicados na literatura, a adição de co-solventes causou efeitos negativos no rendimento de ésteres. Bertoldi *et al.* (2009) obtiveram altos rendimentos em seu estudo a 623 K e 100 bar utilizando etanol e óleo de soja em RAO 40 e CO<sub>2</sub> em razão co-solvente/substrato de 0,05, mas verificaram que a adição do co-solvente comprometeu o rendimento. Imahara *et al.* (2009) obtiveram resultados similares testando CO<sub>2</sub> e hexano, visto que baixos rendimentos foram verificados com os co-solventes (84,8 e 51,9%, respectivamente). Os autores utilizaram temperaturas de 543 e 573 K para sistemas com CO<sub>2</sub> e temperaturas entre 543 e 623 K para sistemas com hexano com pressão fixa de 200 bar. Silva *et al.* (2010) estudaram a transesterificação com óleo de soja, etanol e CO<sub>2</sub> e notaram que a adição do co-solvente em RCA de 0,1 e 0,2 não resulta em acréscimos significativos do rendimento quando utilizadas temperaturas entre 523 – 598 K, 100 – 200 bar e RAO entre 10 – 40.

#### **2.4. Equilíbrio de fases a alta pressão**

O estudo do equilíbrio de fases a alta pressão é de grande interesse para as indústrias, uma vez que numerosos processos se dão nesta condição, tais como destilação, adsorção ou mesmo diversas reações como a transesterificação não-catalítica. Entretanto, o termo alta pressão é bastante relativo. Segundo Prausnitz *et al.* (1999), em algumas áreas da tecnologia, como a pesquisa espacial, 1mm de mercúrio é uma alta pressão, enquanto em outras, como por exemplo na pesquisa do estado sólido, uma pressão de centenas de bar é considerada quase um vácuo. Porém, no caso do estudo do equilíbrio líquido-vapor, dependendo do sistema considera-se como alta pressão qualquer valor entre 20 e 1000 bar.

O equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas é denominado como o estado em que coexistem as fases líquida e vapor, sendo seu estudo fundamental em projetos experimentais para predizer a condição do sistema de acordo com sua composição, temperatura e pressão. A Figura 2.5 ilustra um diagrama típico de ELV de temperatura ( $T$ ) versus pressão ( $P$ ) de sistemas binários com composição fixa, chamado também de envelope de fases.

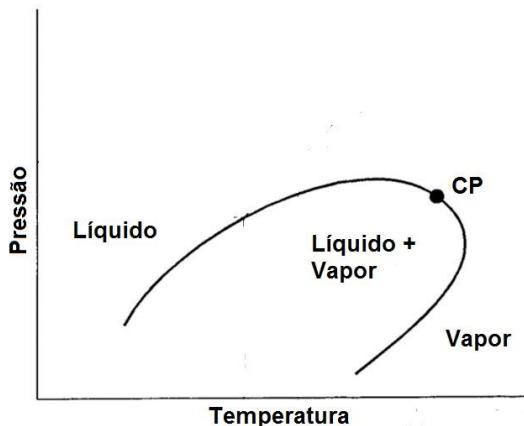


Figura 2.5 – Representação do diagrama de equilíbrio líquido-vapor ( $P$ - $T$ ) de uma mistura binária.

A condição do sistema apresentado no diagrama da Figura 2.5 pode ser classificada de três formas: líquido sub resfriado (acima da curva superior), vapor superaquecido (abaixo da curva inferior) e líquido + vapor quando estiver entre as duas curvas.

Caso o sistema inicial se encontre na fase de líquido saturado e sua pressão seja reduzida mantendo temperatura e composição constantes, a condição alcançada é chamada de ponto de bolha, que representa a primeira bolha formada quando o sistema inicialmente em fase líquida se transforma em vapor. De modo inverso, aumentando a pressão de um sistema inicialmente em fase de vapor saturado mantendo temperatura e composição constantes, a condição alcançada é denominada ponto de orvalho, o qual representa a primeira gota formada quando o sistema em fase vapor se transforma em fase líquida.

Define-se então como ponto crítico (CP) o ponto entre as duas curvas (bolha e orvalho), no qual as composições da fase líquida e vapor são idênticas e sua determinação

é de grande interesse em processos industriais para verificar se a mistura em questão se encontra em estado sub ou supercrítico.

O comportamento de fases de mistura pode ser bastante complexo. Para se obter um descrição completa por exemplo de uma mistura binária são necessários diagramas tridimensionais  $P-T-z$  para representar as possíveis regiões de duas, três ou quatro fases coexistentes. Como apontado por Prausnitz *et al.* (1999), devido a restrições geométrica impostas pelas variáveis temperatura ( $T$ ) e pressão ( $P$ ), as duas superfícies representando duas fases co-existentes projetam em um diagrama  $P-T$  uma única superfície, enquanto as três linhas representando um região trifásica é projetada como uma única linha. A Figura 2.6 exemplifica a projeção  $P-T$  de uma superfície  $P-T-z$  de uma mistura binária de comportamento simples, no qual  $C_1$  e  $C_2$  são os pontos críticos dos componentes puros 1 e 2, respectivamente. As linhas contínuas, no diagrama  $P-T$ , referem-se a curva de pressão de vapor dos componentes 1 e 2, enquanto a linha tracejada representa a curva do local dos pontos críticos.

Uma discussão mais detalhada sobre os tipos de comportamentos observados para misturas binárias, é apresentada na seção 2.4.1, na qual é apresentada uma classificação e descrição dos diferentes tipos de comportamento do equilíbrio de fases (fluidas).

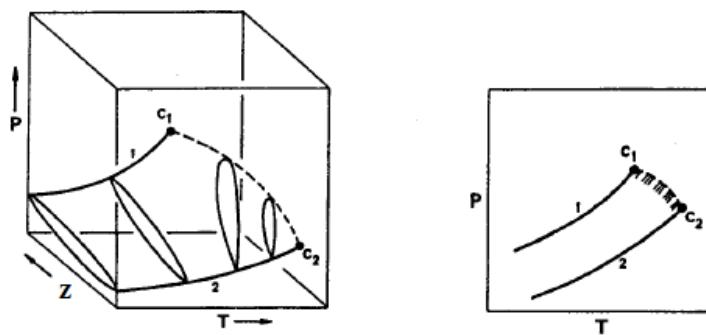


Figura 2.6 –Projeção  $P-T$  baseada em uma superfície  $P-T-z$  (Adaptada de Prausnitz *et al.*, 1999).

Portanto, fica clara a demanda por modelos que possibilitem a predição do comportamento de fases, em especial do equilíbrio líquido-vapor, visando a proposição e otimização de processos e tecnologias. Os estudos teóricos do ELV empregam, em geral, o uso de uma das duas abordagens clássicas: a configuração assimétrica ( $\phi - \gamma$ ) ou configuração simétrica ( $\phi - \phi$ ). Uma ampla discussão destas configurações pode

ser encontrada em diversos livros sobre termodinâmica (SMITH *et al.*, 2000; WALAS, 1985; PRAUSNITZ *et al.*, 1999; SANDLER, 1989). De forma resumida, ambas abordagens são obtidas a partir do critério da isofugacidade, representada pela Equação 2.1.

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (2.1)$$

A abordagem *phi-gamma* utiliza equações de estado para determinar a fugacidade dos componentes em fase gasosa e modelos de  $G^E$  para determinar a fugacidade dos componentes em fase líquida. Um dos inconvenientes do uso desta abordagem no caso de sistemas a altas pressões é que os modelos de  $G^E$  disponíveis desprezam o efeito da pressão sobre a fugacidade do líquido. Já o critério da configuração *phi-phi*, a qual utiliza a mesma equação de estado para ambas as fases, mostra-se mais interessante em cálculos de ELV a altas pressões (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

Para a configuração simétrica, tem-se:

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \hat{\phi}_i^l P \quad (2.2)$$

Ou

$$y_i \hat{\phi}_i^v(T, P, y) = x_i \hat{\phi}_i^l(T, P, x) \quad (2.3)$$

O coeficiente de fugacidade ( $\hat{\phi}_i$ ) de um componente em mistura pode ser calculado em função do coeficiente de compressibilidade ( $Z$ ) do sistema da seguinte forma:

$$\ln \hat{\phi}_i = - \int_0^V \left\{ \left[ \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right]_{T, nV, n_{j \neq i}} - 1 \right\} \frac{dV}{V} - \ln Z \quad (2.4)$$

As equações de estado são modelos que correlacionam o coeficiente de compressibilidade da mistura com as variáveis temperatura, pressão e composição. Dentro as equações de estado amplamente utilizadas, estão as equações de estado cúbicas, em especial as equações de Peng-Robinson – PR-EOS (PENG e ROBINSON, 1976) e

Soave-Redlich-Kwong - SRK-EOS (SOAVE 1972), as quais tratam-se de casos especiais da Equação 2.5 que possui a seguinte forma geral:

$$Z = \frac{V}{V - b} - \frac{a(T)V}{RT(V + \varepsilon b)(V + \sigma b)} \quad (2.5)$$

Na Equação 2.5,  $a(T)$  e  $b$  foram definidos de acordo com as seguintes equações:

$$a(T) = \psi \frac{a(T_r)R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.6)$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.7)$$

Segundo Galeano (2007), o termo  $a$  relativo à atração como função da temperatura foi inicialmente proposto na equação de SRK, a qual possui os seguintes parâmetros:

$$\sigma = 1 \quad (2.8)$$

$$\varepsilon = 0 \quad (2.9)$$

$$\psi = 0,42748 \quad (2.10)$$

$$\Omega = 0,08664 \quad (2.11)$$

De forma que o termo de  $a(T_r)$  da SKR-EOS é calculado com a seguinte equação:

$$a(T_r)_{SRK-EOS} = [1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (2.12)$$

Na Equação 2.12,  $T_r$  trata-se da temperatura reduzida ( $T_r = T/T_c$ ).

Contudo, segundo Galeano (2007), este modelo não foi capaz de predizer o comportamento de misturas com componentes que possuem grandes diferenças entre seus

pesos moleculares ou que sejam polares e além disso, a equação gerava erros significativos na predição do comportamento da fase líquida.

Peng e Robinson (1976) modificaram a equação de SRK a fim de reduzir suas limitações e obtiveram os seguintes parâmetros:

$$\sigma = 1 + \sqrt{2} \quad (2.13)$$

$$\varepsilon = 1 - \sqrt{2} \quad (2.14)$$

$$\psi = 0,45724 \quad (2.15)$$

$$\Omega = 0,07780 \quad (2.16)$$

$$a(T_r)_{PR-EOS} = [1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (2.17)$$

Quando equações de estado são utilizadas em estudos de equilíbrio de fases, torna-se necessário o uso de regras de misturas para o cálculo dos termos  $a(T)$  e  $b$  presentes na Equação 2.5 e a regra de mistura proposta por van der Waals é amplamente utilizada devido à sua facilidade de operação, de forma que o termo  $k_{ij}$ , parâmetro de interação binária, é ajustável e estimado através de dados experimentais de equilíbrio de fases:

$$a = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j \quad (2.18)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.19)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.20)$$

Entretanto, esta regra de mistura apresenta determinadas limitações quando presentes moléculas polares e com ligações de hidrogênio, por exemplo (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Para resolução das equações de estado em estudos que envolvam a produção de biodiesel, o cálculo dos termos  $a(T)$  e  $b$  enfrenta dificuldades devido à dependência de  $T_c$  e  $P_c$  das substâncias puras e à degradação térmica dos triglicerídeos, alquil ésteres e glicerol, o que torna complicada a determinação experimental. A estimativa dos termos  $a(T)$  e  $b$  pode então ser feita diretamente nos estudos de equilíbrio de fases sem que sejam consideradas as propriedades críticas das espécies puras ou os métodos de contribuição de grupos e correlações podem ser utilizados para o cálculo de  $T_c$  e  $P_c$  das mesmas.

#### 2.4.1. Classificação dos diagramas de fases de misturas binárias

Van Konynenburg e Scott (1980) propuseram uma forma qualitativa de classificar o comportamento de fases fluidas de misturas binárias em seis diferentes tipos. Nesta classificação, a distinção de cada tipo é baseada na forma da curva crítica do equilíbrio líquido-vapor e pela ausência ou presença de linhas trifásicas (LLV). Os autores utilizaram a equação de estado de van der Waals sendo capazes de gerar apenas diagramas de cinco tipos dentre os seis definidos (tipo I – tipo VI). Esta limitação foi atribuída a fragilidade da equação de estado empregada..

A Figura 2.7 apresenta os diagramas  $P-T$  com os seis tipos de comportamento da classificação proposta por Van Konynenburg e Scott (1980) Uma breve discussão sobre as principais características de cada tipo é apresentada a seguir.

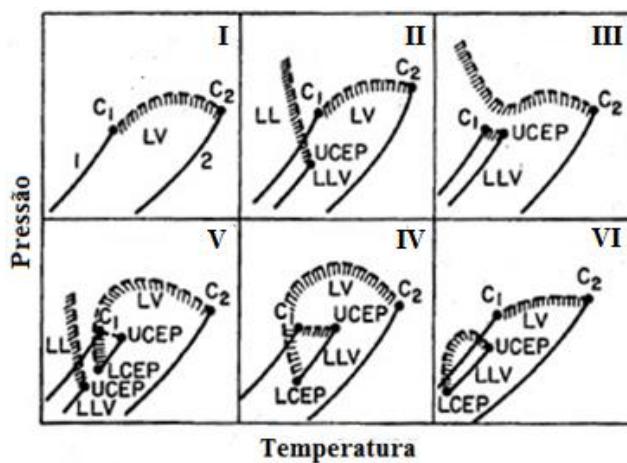


Figura 2.7 – Demonstração dos seis diferentes tipos (I – VI) de comportamento de fases de misturas binárias. (Adaptada de Prausnitz *et al.*, 1999).

### Tipo I

Neste tipo de comportamento, observa-se apenas uma curva crítica (linha tracejada) que liga continuamente os pontos críticos dos componentes puros ( $C_1$  e  $C_2$ ). Este comportamento ocorre entre misturas que apresentam estruturas químicas similares ou com propriedades críticas de magnitude comparável.

### Tipo II

Como pode ser observado na Figura 2.7, o tipo II difere-se do tipo I pela presença de uma região de imiscibilidade na fase líquida em baixas temperaturas. Portanto, há o surgimento de uma linha crítica adicional. A linha LLV, na qual se localiza a região de coexistência de uma fase vapor em equilíbrio com duas fases líquidas, termina no denominado *upper critical end point* (UCEP), no qual as espécies se tornam miscíveis e formam uma única fase líquida em equilíbrio com uma fase vapor.

### Tipo III

O tipo III é observado em misturas contendo espécies que apresentam grande imiscibilidade, como em misturas de água + n-alcanos. Neste caso, a posição da linha crítica de imiscibilidade líquido-líquido (LL) se move de baixas para mais altas temperaturas promovendo uma interferência com o linha crítica do equilíbrio líquido-vapor. Como resultado, a linha crítica do equilíbrio líquido-vapor não é uma linha contínua entre os pontos críticos das espécies ( $C_1$  e  $C_2$ ). Observa-se, neste caso, que a linha crítica (linhas tracejadas na Figura 2.7) apresenta dois ramos: um partindo do ponto crítico do componente mais volátil ( $C_1$ ) e terminando no UCEP, no qual a fase gasosa e a fase líquida (rica no componente mais volátil) apresentam a mesma composição. O outro ramo parte de  $C_2$  (ponto crítico do componente menos volátil) e aumenta com a pressão. Diversos tipos de comportamento para esta linha crítica foram reportados. Uma discussão detalhada sobre este tipo de comportamento (III) é apresentada por Quiñones-Cisneros (1997) .

#### Tipo IV

O tipo IV é similar ao tipo V. Em ambos, a linha crítica líquido-vapor, que tem início no ponto crítico do componente menos volátil ( $C_2$ ), termina em um *lower critical end point* (LCEP), o qual indica o término da linha trifásica (LLV). Entretanto, no tipo IV a linha de LLV apresenta duas partes, o que indica que a imiscibilidade da fase líquida termina em um UCEP. Com o aumento da temperatura e pressão, existe uma segunda região de imiscibilidade que vai de LCEP até um UCEP. Este tipo de comportamento é observado, por exemplo, na mistura de etano + 1-propanol.

#### Tipo V

No tipo V, observa-se, de modo similar ao tipo III, a existência de um linha crítica entre  $C_1$  e o UCEP da linha do equilíbrio LLV. Porém, ao contrário do tipo IV, no tipo V a mistura não apresenta mais imiscibilidade líquido-líquido em temperaturas inferiores ao LCEP. Assim, duas fases líquidas existem apenas entre as temperaturas do LCEP e do UCEP. Na temperatura do LCEP, as duas fases líquidas se tornam miscíveis, enquanto que na temperatura do UCEP, a fase líquida rica no componente mais volátil se funde com a fase gasosa.

#### Tipo VI

O tipo VI apresenta uma linha crítica que conecta os pontos críticos das espécies puras ( $C_1$  e  $C_2$ ) de forma similar aos tipos I e II. Porém, diferentemente do apresentado pelo tipo II, a linha crítica de imiscibilidade líquido-líquido, conecta os pontos terminais da linha de equilíbrio LLV (LCEP e UCEP). Um exemplo deste tipo de comportamento complexo foi observado por Schneider (1963) para a mistura água + 2-butanol.

Embora existam outras classificações para o comportamento de fase de misturas binárias, tal como aquele apresentado por Walas (1985), que se baseia no comportamento azeotrópico, a classificação de van Konynenburg e Scott (1980) é a mais utilizada na literatura.

## **2.4.2. Equilíbrio de fases sub e supercrítico na produção de biodiesel**

Considerando a complexidade das misturas multicomponentes presentes na produção do biodiesel, há uma enorme variedade de possibilidades de equilíbrios químicos a depender da temperatura, pressão, número de componentes e, obviamente, as substâncias presentes nos sistemas. Óleos vegetais e gorduras animais, por exemplo, possuem em sua composição diferentes classes de lipídeos: ácidos graxos, mono, di e triglicerídeos e ésteres de ácidos graxos, além de terem composições muito distintas (composição triricinoleína e ácido ricinoleico livre, os quais possuem insaturações e grupos hidroxila causadores do aumento expressivo de sua viscosidade e comprometimento de seu uso na transesterificação).

O conhecimento do equilíbrio de fases envolvido na produção de biodiesel é fundamental para projetar e otimizar as condições operacionais de reatores que promovem a transesterificação e equipamentos de separação quando se deseja altas taxas de reação, seletividade e rendimento (OLIVEIRA *et al.*, 2009; SHIMOYAMA *et al.*, 2009). Contudo sua determinação experimental se torna ineficiente devido à degradação que determinadas moléculas sofrem a altas temperaturas, além do alto custo para aquisição de equipamentos resistentes a altas pressões e do longo tempo para realização dos experimentos. Desta forma, estudos de modelagem de ELV dos sistemas presentes na transesterificação são cada vez mais explorados principalmente em relação a diferentes equações e misturas.

Para predizer o equilíbrio de fases do sistema, são exigidos modelos termodinâmicos que representem, de forma correta, os dados experimentais de componentes puros e em misturas. Segundo Falcão (2011), a modelagem rigorosa destes sistemas requer um modelo físico que considere explicitamente as interações específicas, já que o comportamento das fases das misturas de fluidos complexos é fortemente afetado por interações como associações (ligações de hidrogênio) e interações eletrostáticas de dipolos permanentes e induzidos. Entretanto, existem algumas dificuldades para predição de determinados equilíbrios de fases. Um exemplo é a modelagem de sistemas com co-solventes tais como CO<sub>2</sub> e hexano, devido à proximidade dos dados experimentais da região crítica e as enormes diferenças moleculares entre as moléculas de co-solventes e solutos no que diz respeito ao tamanho e às forças intermoleculares.

Kiao *et al.* (1996) afirmam que a questão chave de processos supercríticos é que os compostos de interesse que se encontram a altas pressões, geralmente apresentam elevado peso molecular, de forma que a arquitetura molecular não esférica exerce grande influência sobre o comportamento termodinâmico macroscópico das soluções. Logo, há uma forte dependência entre as interações energéticas e as diferenças de tamanho entre as moléculas.

A busca por maior seletividade e eficiência de processos industriais levou ao interesse pelo equilíbrio de fases a altas pressões. Dentre as vantagens destes processos, destaca-se o elevado potencial de solubilização que os fluidos apresentam nesta condição. Entretanto, estudos criteriosos devem ser feitos devido à alta sensibilidade do comportamento do equilíbrio de fases em condições supercríticas da mistura à pressão, temperatura e/ou densidade (SCHNEIDER, 1976; WICHTERLE, 1977). Visando facilitar os estudos de determinação do ELV, há um interesse crescente em modelos matemáticos capazes de descrever este comportamento (RAEISSI e PETERS, 2004), sendo frequentemente avaliadas, por exemplo, diversas equações de estado, regras de misturas e métodos de contribuição de grupos que sejam capazes de predizer o comportamento de diferentes misturas presentes na transesterificação em moderadas e altas pressões.

Ferreira *et al.* (2004) utilizaram métodos de contribuição de grupos com equação de estado associada (GCA-EoS), proposta inicialmente por Gros e Sadowski (2001), para prever o equilíbrio de fases de misturas contendo ácidos, ésteres e cetonas com água, álcoois e componentes inertes. Os resultados foram comparados com o método de contribuição de grupos de Huron-Vidal-2 (MHV2), o qual não considera explicitamente os efeitos das associações. Para o caso de ácidos, a GCA-EoS foi capaz de descrever de forma mais satisfatória o comportamento no equilíbrio de fases do que o MHV2. Entretanto, para os outros casos ambos os métodos geraram bons resultados.

Pena *et al.* (2006) elaboraram uma base de dados de equilíbrio de fases de sistemas binários e pseudo-binários de componentes presentes na reação de transesterificação enzimática de óleos vegetais com adição de dióxido de carbono supercrítico e avaliaram a precisão da correlação destes dados com a utilização da Equação de Peng-Robinson e da regra de mistura de van der Waals com dois parâmetros

de interação binária. De forma geral, a Equação de Peng-Robinson representou de forma satisfatória os sistemas estudados.

Glišić *et al.* (2007) estudaram o equilíbrio de fases do sistema binário de óleo de girassol + metanol em diferentes temperaturas (473 a 503 K) e pressões (10 a 56 bar), considerando trioleína e trilinoleína um pseudo-componente (principais triglicerídeos do óleo), utilizando equações de estado de Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong e Redlich-Kwong-Aspen (RK-ASPEN) com diferentes regras de mistura tais como van der Waals, Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP) e Adachi-Sugie (AS), confrontando os resultados com dados experimentais. O resultado obtido mais adequado foi com a utilização de RK-ASPEN e regra de mistura de van der Waals.

Diversos dados de equilíbrio líquido-vapor de componentes representativos na produção de biodiesel em condições supercríticas foram reportados por Shimoyama *et al.* (2007, 2008a, 2008b), tais como metanol + ésteres metílicos a 493 - 543 K (SHIMOYAMA *et al.*, 2007), etanol + laurato etílico e etanol + miristato etílico a 493-543 K (SHIMOYAMA *et al.*, 2008a) e metanol + mistura de ésteres (biodiesel) a 523-573 K (SHIMOYAMA *et al.*, 2008b).

Oliveira *et al.* (2009) utilizaram a equação de estado CPA (Cubic-Plus-Association), equação desenvolvida por Soave-Redlich-Kwong em associação com um termo proposto por Wertheim, para descrever o equilíbrio de fases de sistemas contendo glicerol e os confrontou com dados experimentais também medidos pelos autores. Para o equilíbrio líquido-vapor de sistemas de glicerol + álcoois, foram obtidas curvas de ponto de bolha com desvios médios inferiores a 1%. Para o equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário metanol + glicerol + metil oletato, os resultados para as quatro temperaturas testadas (313 – 373 K) foram satisfatórios e as concentrações dos componentes em cada fase foram preditas adequadamente.

Shimoyama *et al.* (2009) estudaram o equilíbrio líquido-vapor de sistemas de etanol + glicerol e metanol + glicerol em temperaturas próximas às temperaturas críticas dos álcoois, utilizando a equação de estado de Peng-Robinson modificada por Stryjek-Vera (PRSV) com regra de mistura convencional (vdW) e um modelo de Peng-Robinson modificada (PRASOG) que utiliza métodos de contribuição de grupos, comparando-os com dados experimentais. Na fase líquida, os resultados obtidos com regra de mistura convencional foram melhores do que com o modelo PRASOG. Já na fase vapor, de forma

interessante, o modelo PRASOG sem parâmetro ajustado reproduziu os dados experimentais de forma mais satisfatória do que a regra de mistura convencional com dois parâmetros.

#### **2.4.3. Transição de fases durante produção de biodiesel sem adição de catalisador**

Segundo Hegel *et al.* (2008), o comportamento de fase apresentado pela mistura inicial (álcool + óleo) da produção de biodiesel é categorizado como sistema do tipo II de acordo com a classificação de van Konynenburg e Scott (1980), o que representa um sistema em ELL, fazendo com que ocorra limitações de transferência de massa quando reações são operadas na ausência de catalisadores em condições subcríticas.

Apesar da necessidade de se conhecer o comportamento de misturas reacionais na produção de biodiesel e determinar as condições de temperatura e pressão que proporcionam uma condição supercrítica no início e fim da reação, alguns autores tem dado ênfase em estudos de modelagem do equilíbrio de fases de misturas binárias dos reagentes (álcool + óleo). Contudo, o equilíbrio modifica-se devido à formação de produtos durante a reação. Logo, não basta somente determinar a condição da reação que excede a temperatura e pressão crítica do álcool, mas também conhecer o ponto crítico das misturas presentes na transesterificação ao longo da reação e garantir a manutenção da temperatura e pressão acima deste valor do início ao fim. Desta forma, pesquisadores tem estudado a transição de fases ELL – ELV – fase supercrítica das misturas de reagentes e produtos a fim de avaliar a distribuição e composição das fases com a temperatura, pressão e razões molares álcool/óleo (RAO) e co-solvente/álcool (RCA) durante a transesterificação.

Hegel *et al.* (2007) utilizaram um reator batelada com células de equilíbrio para avaliar experimentalmente a transição de fases não catalítica utilizando óleo de soja, metanol e propano. Foi observado que o aumento de RAO e de RCA causou uma notável queda na temperatura crítica do sistema. Entretanto, a pressão não foi avaliada à medida que se adicionava o co-solvente. A principal conclusão obtida pelos autores foi que é possível obter altas conversões mesmo quando a reação ocorre em duas fases, a temperaturas abaixo da temperatura crítica do metanol, já que a reação acontece na “fase supercrítica leve”, onde diglicerídeos e monoglicerídeos são parcialmente solúveis e o metanol se encontra em alta concentração. Segundo os autores, a adição de propano diminuiu a temperatura crítica devido ao aumento da fração deste na fase leve. Por fim,

foram reportadas quatro temperaturas de transição de fase para o estado supercrítico utilizando diferentes condições iniciais, as quais estão presentes na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 –Temperaturas críticas experimentais reportadas por Hegel *et al.* (2007).

Fração mássica dos reagentes			
óleo	metanol	propano	$T_c$ [K]
28,2	67,18	4,62	588,1
20,16	74,33	5,51	566,3
25,63	61,02	13,35	543,1
22,44	53,45	24,11	516,0

Glišic e Skala (2010) avaliaram a transição de fase experimentalmente em condições subcríticas utilizando razão molar álcool/óleo de 40:1 em duas diferentes condições: 423 K e 11 bar e 483 K e 45 bar. Nos dois casos, a mistura bifásica inicial se tornou trifásica durante a reação (em tempos distintos) com a formação de ésteres metílicos e glicerol, o que foi explicado pela maior solubilidade do glicerol em metanol do que em ésteres, gastando um menor tempo quando utilizadas maiores condições de  $T$  e  $P$ . Ao final da reação, duas fases estavam presentes. As Figuras 2.8 – 2.9 apresentam a transição de fases em condições subcríticas (423 K e 11 bar e 483 K e 45 bar, respectivamente) e em diferentes tempos, nas quais é possível notar a evolução da reação inicialmente em duas fases líquidas em equilíbrio (fase rica em metanol e fase rica em óleo).

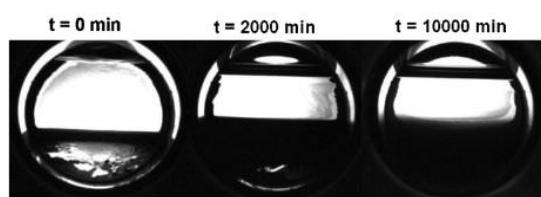


Figura 2.8 – Transição de fase em condição subcrítica (423 K e 11 bar)  
Fonte: Glišic e Skala (2010).

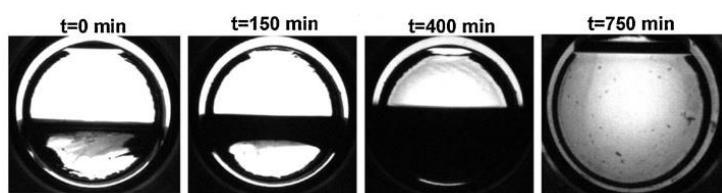


Figura 2.9 – Transição de fase em condição subcrítica (483 K e 45 bar)  
Fonte: Glišic e Skala (2010).

O equilíbrio de fases foi também simulado em condições supercríticas (513 e 543 K, 200 e 280 bar) com RAO de 42:1 usando RK-Aspen EOS e *software* Aspen plus. Em todas condições analisadas, com exceção de 543 K e 200 bar, foi obtida uma mistura de metanol + trioleína em fase supercrítica em equilíbrio com uma fase líquida. Entretanto, a 543 K e 200 bar, pressão muito maior do que a pressão de vapor do metanol, a reação é representada por uma única fase supercrítica do começo ao fim.

Anistecu *et al.* (2008) estudaram a transição de fase na transesterificação de óleos de girassol e soja com metanol e etanol para o estado supercrítico e propuseram um processo que fornece a própria energia necessária para pressurizar o sistema utilizando razões álcool/óleo de 3:1 a 24:1, temperaturas de até 698 K e pressões de até 300 bar em reator tubular e batelada. Para o sistema de óleo de soja e metanol, foi observada a formação de apenas uma fase utilizando condições acima de 623 K e 100 bar com RAO de 24:1, e notaram que, nestas condições, a temperatura possui uma influência muito maior no rendimento quando comparada com a pressão. A Figura 2.10 exibe imagens coletadas no experimento com óleo de soja e etanol (RAO 3,4) realizado em reator contínuo em diferentes condições (Imagens 1 - 9). A Imagem 1 se trata de etanol supercrítico (SC), apenas. As imagens 2 - 5 se referem a estados não-estacionários, nas quais a mistura ainda não se encontra em estado SC. As imagens 6 - 8 exibem a transição para o estado SC e a Imagem 9 exibe, finalmente, a mistura em condição supercrítica.

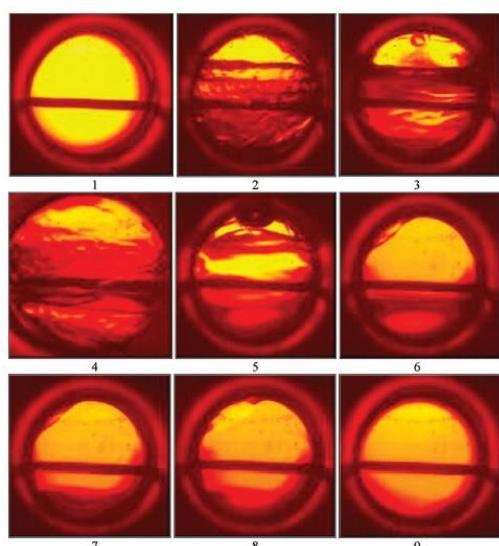


Figura 2.10 – Transição de fases da mistura de etanol + óleo de soja na razão de 3,4  
Fonte: Anistecu *et al.* (2008).

Os autores também notaram que as paredes metálicas do reator, com alto teor de níquel, podem influenciar na catálise da reação.

Almagrbi *et al.* (2012) determinaram experimentalmente o equilíbrio de fases de óleo de girassol com etanol a RAO de 40:1 e 26:1, 468 K e pressões de 25 e 26 bar (condições subcríticas). Confirmou-se que inicialmente a mistura álcool/óleo formava 2 fases e ao aquecê-la, uma terceira fase foi criada devido à formação de ésteres e glicerol a aproximadamente 373 K, dando início ao ELL entre três fases: L1 (rica em etanol), L2 (triglicerídeo + etanol) e L3 (etanol + ésteres). Os resultados obtidos em condições subcríticas foram comparados com simulações feitas utilizando RK-Aspen-EOS gerando desvio máximo de 2,78%. Os autores então simularam o equilíbrio de fases em condições supercríticas no software ASPEN plus® e Unisim® a 200 bar, temperaturas entre 473 e 673 K e RAO de 42:1, e verificaram que o sistema apresentava apenas uma fase em temperaturas acima de 543 K. No estudo, foi concluído que o conhecimento do equilíbrio de fases do sistema reacional em condições sub e supercríticas é fundamental para alcançar altas conversões.

### **3. METODOLOGIA**

#### **3.1. Determinação de $T_c$ , $P_c$ e $\omega$ de substâncias puras**

Para calcular o envelope de fases das misturas utilizando equações de estado com o propósito de obter os pontos críticos das mesmas e avaliar o  $K_{ij}$ , é necessário obter dados críticos das substâncias puras como triglicerídeos (TG), diglicerídeos (DG), monoglycerídeos (MG), ácidos graxos (AG), e glicerol (GLI). Entretanto, para estas substâncias, a determinação experimental das propriedades críticas se mostra ineficiente devido à degradação térmica, fazendo com que ocorra uma inversão da isomerização de *cis* para *trans* em alguns casos (IMAHARA *et al.*, 2009; LIM e LEE, 2014). Diversos autores direcionaram seus trabalhos nos últimos anos para o cálculo das propriedades críticas pelos métodos de contribuição de grupos, mas a escassez de dados experimentais impossibilitava a validação dos resultados calculados e não garantia confiabilidade.

##### **3.1.1. Triglicerídeos, diglicerídeos e monoglycerídeos**

Arvelos *et al.* (2014a, 2014b) testaram determinados métodos de contribuição de grupos e correlações para predição das propriedades críticas e fator acêntrico de substâncias presentes na produção de biodiesel e seus efeitos no equilíbrio líquido-vapor de determinadas misturas binárias envolvendo triglicerídeos, ésteres etílicos e metílicos, álcool e glicerol. Para o cálculo do equilíbrio foram utilizadas as equações de PR-EOS e CPA-PR-EOS e para predição de temperaturas e pressões críticas foram testados os métodos de Joback e Reid (MJR), Constantinou e Gani (MCG) e Marrero e Gani (MMG). Para o fator acêntrico, os seguintes métodos foram avaliados: Pitzer (RP) e Kesler e Lee (KLM). Os autores verificaram uma forte dependência dos equilíbrios estudados com os parâmetros das substâncias puras e de interação binária, e notaram que para a maioria dos sistemas, o uso de apenas um método para todas as propriedades presentes na equação de estado não prediz, necessariamente, o equilíbrio com precisão. Os métodos sugeridos por Arvelos *et al.* (2014a, 2014b) para cálculo de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  de triglicerídeos foram MCG para  $T_c$ , MMG para  $P_c$  e KLM para  $\omega$ , os quais foram utilizados na presente dissertação para o cálculo das propriedades críticas das moléculas de tripalmitina, triestearina, trioleína, trilinoleína, trilinolenina, trilaurato e trimiristina, uma vez que estes compostos são encontrados, geralmente, em grandes quantidades nos biodieselis.

Para diglicerídeos e monoglicerídeos, as propriedades críticas foram calculadas neste trabalho por meio dos mesmos métodos e correlação indicados por Arvelos *et al.* (2014a, 2014b) para triglicerídeos, devido à inexistência de estudos que avaliem estas substâncias e às semelhanças entre as moléculas em questão.

### 3.1.2. Ésteres

Nikitin e Popov (2014, 2015) determinaram experimentalmente propriedades críticas dos ésteres presentes em grandes quantidades em diversos biodieselis (metil laurato, metil miristato, metil palmitato, metil estearato e metil oleato).

Para determinação dos métodos de contribuição de grupos mais eficazes para cálculo de  $T_c$  e  $P_c$  de ésteres metílicos que não foram determinadas experimentalmente, as propriedades críticas reportados pelos autores foram calculadas por diversos métodos e, em seguida, foram calculados os respectivos desvios médios (DM) e desvios médios relativos (DMR), os quais estão presentes nas Equações 3.1 – 3.2. Através dos menores valores de DMR, foram selecionados os métodos de contribuição de grupos indicados para o cálculo de temperaturas e pressões críticas dos ésteres metílicos.

Para cálculo do fator acêntrico, foi utilizada a regra de Pitzer como indicado por Arvelos *et al.* (2014a, 2014b), visto que os autores verificaram que esta correlação é a mais apropriada para estas substâncias.

$$DM = \left| \left( \frac{var^{calc} - var^{exp}}{var^{exp}} \right) \right| * 100 \quad (3.1)$$

$$DMR = \frac{1}{Np} \sum_{i=1}^{Np} \left| \left( \frac{var^{calc} - var^{exp}}{var^{exp}} \right) \right| * 100 \quad (3.2)$$

Devido à inexistência de dados experimentais de ésteres etílicos de cadeias longas reportados na literatura, para o cálculo de  $T_c$  e  $P_c$  destas substâncias, foram utilizados os mesmos métodos de contribuição de grupos que geraram menores valores de desvios médios relativos em relação aos ésteres metílicos. Para o cálculo do fator acêntrico, utilizou-se também a regra de Pitzer.

### **3.1.3. Glicerol e ácidos graxos**

Dados críticos experimentais de glicerol foram reportados por Nikitin *et al.* (1993) e utilizados no presente trabalho.

Para os ácidos graxos láurico, palmítico, oleico e linoleico, Sales-Cruz *et al.* (2010) avaliaram os métodos de MMG, MJR e MCG no cálculo de suas propriedades críticas e verificaram que o MCG é o mais indicado. A partir dos dados de  $T_c$  e  $P_c$  calculados pelos autores através deste método,  $\omega$  das substâncias foi calculado na presente dissertação com regra de Pitzer. Para o ácido araquidônico,  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  foram reportados por Araújo e Meireles (2010), os quais também utilizaram método de MCG para  $T_c$  e  $P_c$ .

## **3.2. Determinação de propriedades críticas de misturas de triglicerídeos (óleos) e misturas de ésteres (biodiesel)**

Sabendo-se que óleos são formados predominantemente por triglicerídeos e biodieseis por alquil ésteres, considera-se geralmente óleos como ácido oleico (trioleína) e biodieseis como metil/etyl oleato, (KUSDIANA e SAKA, 2004; GLIŠIC *et al.*, 2007; GLIŠIC e SKALA, 2009; GLIŠIC e SKALA, 2010; ALMAGRBI *et al.*, 2012). Contudo, a composição de cada óleo e, consequentemente, do biodiesel, varia de acordo com sua origem, fazendo com que esta consideração possivelmente cause grandes desvios nos resultados. Para uma modelagem de equilíbrio de fases de misturas com óleos e biodieseis mais precisa, deve-se estimar  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  destas misturas considerando as frações das substâncias que as compõem e o uso de regras de misturas.

Desta forma, neste trabalho, os óleos vegetais e biodieseis foram considerados como pseudo-componentes por se tratarem de misturas de triglicerídeos e de ésteres puros, respectivamente, e para estimativa de suas propriedades críticas foi utilizada a regra de mistura de Lorentz-Berthelot (BUNYAKIAT *et al.*, 2006), a qual está presente nas Equações 3.3 - 3.5, nas quais  $T_{cm}$ ,  $P_{cm}$ ,  $V_{cm}$  e  $\omega_m$  representam temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico e fator acêntrico da mistura, respectivamente. Os termos  $x_i$  e  $x_j$  representam a fração molar dos componentes  $i$  e  $j$  nos óleos e seus valores estão presentes na Tabela 3.1. Estes valores foram obtidos através de uma média de dados reportados em diferentes trabalhos da literatura de composição mássica de ácidos graxos nos óleos avaliados (JALANI *et al.*, 1997; KAMAL-ELDIN e ANDERSSON, 1997; RESK *et al.*, 1997; PHAM *et al.*, 1998; MA e HANNA, 1999; YUAN *et al.*, 2005;

AKBAR *et al.*, 2009; KIM *et al.*, 2010; ARANSIOLA *et al.*, 2014; ISSARIYAKUL e DALAI, 2014) Na Tabela 3.1 é também apresentada a percentagem de ácidos graxos saturados e insaturados em cada óleo vegetal e a massa molar (MM) de cada ácido, uma vez que foi utilizada na transformação de fração mássica para fração molar.

Considerou-se, na presente dissertação, que as composições dos triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ésteres metílicos e etílicos nos óleos vegetais são as mesmas dos ácidos graxos em questão.

$$T_{cm}V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij} V_{cij} \quad (3.3)$$

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij} \quad (3.4)$$

$$\omega_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \omega_{ij} \quad (3.5)$$

Tabela 3.1 – Composição de ácidos graxos presentes em diferentes óleos vegetais.

Óleos	Fração de ácidos graxos nos óleos vegetais [%]							Percentagem de ácidos saturados e insaturados	
	12:00	14:00	16:00	18:00	18:01	18:02	18:03	Saturados	Insaturados
Soja	0,00	0,03	11,01	3,84	23,24	54,43	7,44	14,88	85,12
Canola	0,00	0,03	5,23	2,27	61,09	20,59	10,78	7,54	92,46
Coco	53,63	21,81	10,61	4,02	8,26	1,67	0,00	90,06	9,94
Milho	0,00	0,00	13,23	2,34	30,98	52,41	1,04	15,58	84,42
Palma	0,20	1,11	43,98	4,46	39,92	10,13	0,20	49,75	50,25
Girassol	0,00	0,03	6,21	3,38	16,68	73,69	0,00	9,63	90,37
MM [g/mol]	639,01	723,16	807,34	891,48	885,43	879,38	873,34		

Devido à similaridade dos valores de pressão crítica de mesmo grupo químico,  $P_c$  das misturas foram calculadas pela Equação (3.6) de forma similar ao fator acêntrico.

$$P_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j P_{cij} \quad (3.6)$$

Para cálculo dos termos  $V_{cij}$ ,  $T_{cij}$ ,  $P_{cij}$  e  $\omega_{ij}$ , foram utilizadas as Equações 3.7 – 3.10. Para cálculo do volume crítico ( $V_{ci}$  e  $V_{cj}$ ), foi utilizado o método de MMG.

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} \quad (3.7)$$

$$V_{cij} = 0,5(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3 \quad (3.8)$$

$$\omega_{ij} = 0,5(\omega_i + \omega_j) \quad (3.9)$$

$$P_{cij} = 0,5(P_{ci} + P_{cj}) \quad (3.10)$$

Devido à consideração de que óleos e biodiesel tratam-se de pseudo-componentes na presente dissertação, misturas multicomponentes que possuem estas substâncias foram denominadas como pseudo-binárias, pseudo-ternárias, pseudo-quaternárias e pseudo-quinárias.

### 3.3. Cálculo do ponto crítico de misturas multicomponentes

#### 3.3.1. Método utilizado

Cismondi e Michelsen (2007) desenvolveram o *software* GPEC que constrói diagramas de equilíbrios de fase para todos os tipos de misturas binárias com possibilidade de escolha de diversas equações de estado tais como SRK-EOS, PR-EOS, Redlich-Kwong-Peng-Robinson - RK-PR-EOS (CISMONDI e MOLLERUP, 2005), *Simplified-perturbed-hard-chain-theory* - SPHCT (KIM *et al.*, 1986), *Perturbed-chaining-statistical-associating-fluid-theory* - PC-SAFT (GROSS e SADOWSKI, 2001) e várias regras de mistura. Podem ser construídos diagramas 3D ( $P$ - $T$ - $\rho$  e  $P$ - $T$ - $z$ ) e diagramas 2D de pressão *versus* composição ( $x$  e  $y$ ) a  $T$  constante, temperatura *versus* composição ( $x$  e  $y$ ) a  $P$  constante e isopletas em qualquer composição desejada, sendo possível determinar o ponto crítico destas misturas com facilidade, uma vez que o *software* já disponibiliza um grande banco de dados de  $T_{ci}$ ,  $P_{ci}$  e  $\omega_i$  de uma ampla quantidade de substâncias puras. Contudo, os cálculos são limitados às misturas binárias, impossibilitando a avaliação do equilíbrio de fases das complexas misturas presentes na produção de biodiesel.

Visando ampliar as possibilidades do estudo e determinar as propriedades críticas de misturas com mais de dois componentes, foi desenvolvido e implementado na

presente dissertação, um algoritmo para construção de isopletas de misturas de 2 a 5 componentes, o qual possibilitou o cálculo das propriedades críticas dos sistemas de reagentes e produtos da transesterificação com co-solventes. O método aqui utilizado baseia-se naquele proposto por Cismondi e Michelsen (2007), mas utilizando o método da secante ao invés de Newton-Raphson para realizar sucessivas aproximações na região próxima do ponto crítico.

O método baseia-se em sucessivos cálculos de ponto de bolha das misturas através da configuração *phi-phi* a partir de uma composição previamente definida pelo usuário. Em relação à variável iterativa (*P* ou *T*) avaliada, foi utilizado um critério proposto por Zievorgel e Poling (1983) que definiram o termo beta ( $\beta$ ) que permite a alteração automática da variável de acordo com a inclinação da curva de *P versus T*, sendo definida a pressão como variável quando  $\beta < 2$  e temperatura quando  $\beta > 20$ . Para as iterações em que  $2 < \beta < 20$ , a variável iterativa definida foi pressão, uma vez que Zievorgel e Poling (1983) afirmaram que a escolha é indiferente para os resultados.

Conforme mostrado no diagrama do algoritmo da Figura 3.1, na primeira iteração (*iter* = 1) são estimados *T*, *P*,  $K_i$  e  $y_i$ , de forma que *i* é o índice de cada componente puro presente na mistura, possuindo valores que vão de 1 a *Nc*, sendo *Nc* o número de componentes. Para estimativa da pressão inicial é utilizada a regra de Wilson (Equação 3.11) e para temperatura é considerada a soma das multiplicações das composições da fase líquida ( $x_i$ ) e  $T_{ci}$  das respectivas substâncias puras. Na segunda iteração (*iter* = 2) dá-se um pequeno incremento no valor da *T* anterior (de *i* = 1) para que seja calculado um novo ponto de bolha *P*. A partir da terceira iteração (*iter* > 2) o  $\beta$  passa a ser avaliado em cada iteração e são implementados determinados “passos” em *T* e *P* de acordo com a necessidade de se aumentar ou diminuir estas variáveis para que sejam calculados novos pontos de bolha *P* ou *T* (de acordo com o  $\beta$  maior ou menor que 20). Finalmente, o ponto crítico é determinado quando o algoritmo satisfaz os critérios estabelecidos em *T* (*CriterioT*), *P* (*CriterioP*) e composição (*CriterioCOMP*) ou quando o valor de  $\ln(K_i)$  da iteração atual troca de sinal em relação à iteração anterior, uma vez que  $K_i = y_i/x_i$  e no ponto crítico as composições da fase vapor e líquida devem ser iguais.

$$P = \sum_{i=1}^{Nc} x_i P_{ci} \exp \left( 5,373(1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right) \quad (3.11)$$

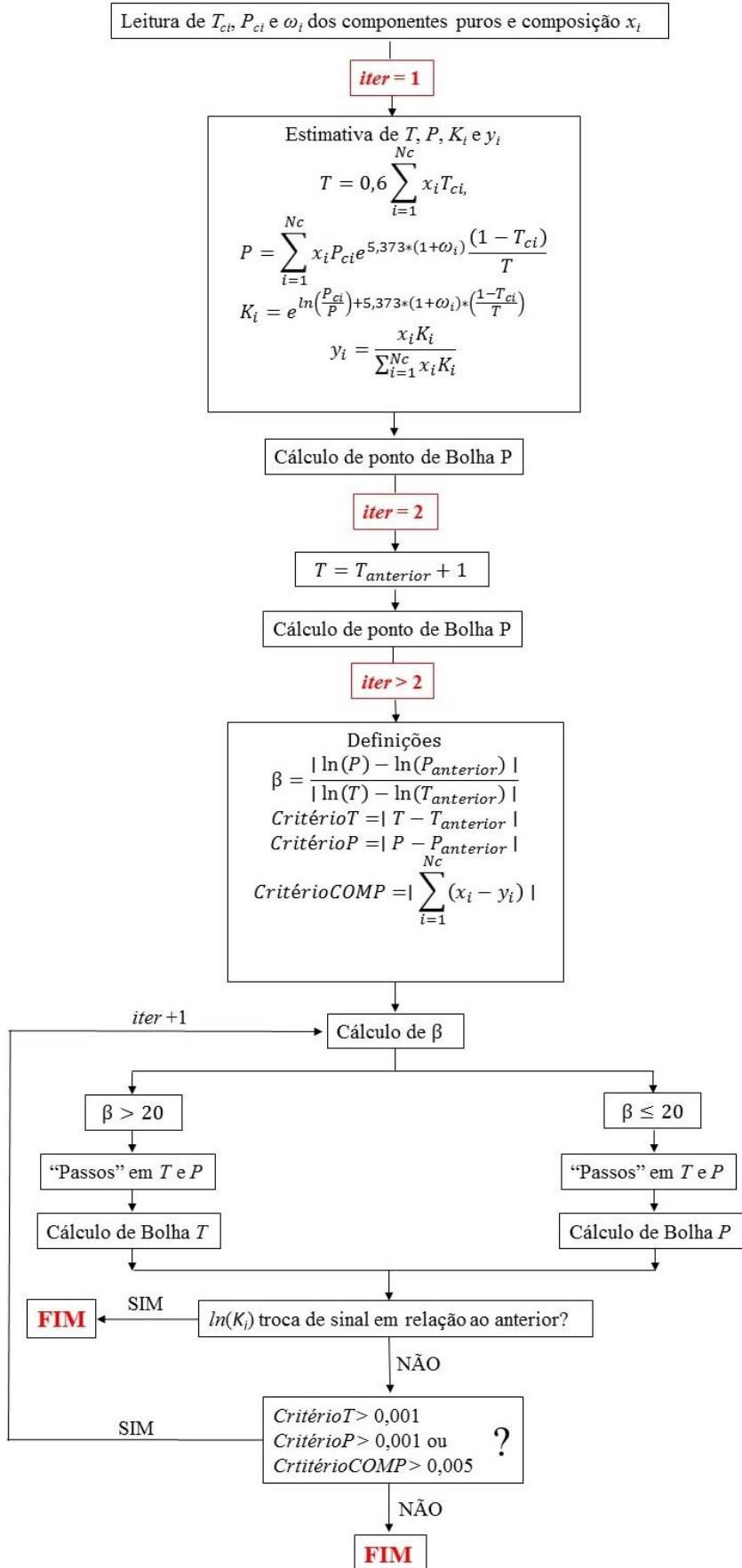


Figura 3.1 – Fluxograma do algoritmo implementado para cálculo de  $T_c$  e  $P_c$  de misturas.

### **3.3.2. Misturas Binárias e Pseudo-Binárias**

Para os sistemas binários de álcoois + co-solventes e ésteres + co-solvente,  $T_c$  e  $P_c$  das misturas foram calculadas e os resultados foram comparados com dados experimentais da literatura e com resultados obtidos pelo *software* GPEC a fim de verificar a capacidade das Equações de SRK-EOS e PR-EOS + vdW predizerem o ponto crítico de misturas presentes na transesterificação. Para os sistemas pseudo-binários de álcoois + óleos (misturas de TG),  $T_c$  e  $P_c$  foram calculados para avaliar as propriedades críticas da mistura reacional da transesterificação com metanol e etanol. Além disso, através de regressões realizadas com dados experimentais da literatura, foram também determinados os termos de interação binária ( $K_{ij}$ ) de diversas misturas que garantam menores desvios nas variáveis de composição na fase gasosa e pressão em relação aos dados experimentais. Foram também obtidas correlações deste parâmetro em função das propriedades críticas das substâncias puras e temperatura do sistema.

### **3.3.3. Misturas Pseudo-Ternárias**

Para os sistemas pseudo-ternários,  $T_c$  e  $P_c$  de misturas de álcoois + óleos (misturas de TG) + co-solventes foram calculadas utilizando PR-EOS, a fim de verificar a influência que a adição dos diversos co-solventes testados exerce nas misturas reacionais de óleos + álcoois. Foram avaliadas misturas em razões molares de álcool/óleo (RAO) entre 5 – 30 e em razões molares de co-solvente/álcool (RCA) entre 0 – 0,4.

### **3.3.4. Misturas Pseudo-Quaternárias**

Olivares-Carrillo *et al.* (2014) determinaram experimentalmente frações molares dos componentes envolvidos na transesterificação não-catalítica em diferentes tempos e condições de temperatura ( $T$ ) e pressão ( $P$ ), a fim de avaliar os diversos métodos de contribuição de grupos nos cálculos de propriedades críticas dos componentes puros e em misturas.

Utilizando as frações molares reportadas por estes autores, calculou-se, na presente dissertação, temperaturas e pressões críticas de misturas pseudo-quaternárias formadas por mistura de MG, DG e TG de óleo de soja, metanol, ésteres e glicerol utilizando PR-EOS para avaliar as misturas de reagentes + produtos sem adição de co-solventes. Através dos dados de  $T$  e  $P$  fornecidos pelos autores e  $T_c$  e  $P_c$  aqui calculadas, temperaturas ( $T_r = T/T_c$ ) e pressões reduzidas ( $P_r = P/P_c$ ) foram também determinadas

para avaliar a distância que estes números se encontram do valor unitário, o qual garante o estado supercrítico da mistura.

### Hipóteses simplificadoras

Nesta seção, MG, DG e TG do óleo de soja foram considerados como um pseudo-componente para redução do número de variáveis e simplificação dos cálculos devido à semelhança entre estas substâncias, e a estimativa de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  deste pseudo-componente que representa o óleo, se deu utilizando dados da Tabela 4.8, regra de mistura de Lorentz-Berthelot (BUNYAKIAT *et al.*, 2006) e as frações molares reportadas por Olivares-Carrillo *et al.* (2014).

#### 3.3.5. Misturas Pseudo-Quinárias

Finalmente para os sistemas pseudo-quinários,  $T_c$  e  $P_c$  de misturas de álcoois + óleos + co-solventes + ésteres + glicerol foram calculadas utilizando PR-EOS para verificar as propriedades críticas da mistura de reagentes e produtos com co-solventes, utilizando frações molares experimentais.

Nesta seção, definiu-se a Equação 3.12, a qual relaciona o rendimento ( $Y$ ) dos ésteres com sua fração molar teórica (considerando a estequimetria) e a fração molar real. A partir dos valores de  $Y$ , razão álcool/óleo e razão co-solvente/álcool reportados por Cao *et al.* (2005), Han *et al.* (2005), Hegel *et al.* (2007) e Tsai *et al.* (2013) em conjunto com balanços molares, foram calculadas as frações molares de todos os componentes presentes nas misturas, que foram utilizadas para os cálculos de  $T_c$  e  $P_c$  dos sistemas pseudo-quinários.

$$Y = \frac{\text{fração molar do éster formado}}{\text{fração molar do éster teórico considerando a estequimetria}} \quad (3.12)$$

### 3.4. Avaliação do parâmetro de interação binária $K_{ij}$

Além de avaliar  $T_c$  e  $P_c$  das misturas de 2 – 5 componentes envolvidas na produção de biodiesel com co-solventes, foram calculados os parâmetros de interação binária ( $K_{ij}$ ) de diversas misturas em várias condições de  $T$  e  $P$ , com o intuito de se criar uma espécie de banco de dados deste parâmetro que pode ser utilizado em futuros trabalhos de modelagem do ELV destas misturas. As determinações deram-se através de regressões com dados experimentais da literatura via cálculo do ponto de bolha das

misturas utilizando PR-EOS e o método de otimização do parâmetro foi o de bissecção com a seguinte função objetivo ( $F_{obj}$ ) criada:

$$F_{obj} = \left| \left( \frac{DMR(y) + DMR(P)}{2} \right) \right| \quad (3.29)$$

Sendo que DMR (Equação 3.2) representa o desvio médio relativo das variáveis avaliadas ( $var$ ), ou seja, composição na fase gasosa ( $y$ ) e pressão ( $P$ ) do sistema.

Para que fosse possível avaliar o aprimoramento dos valores de composição e pressão no equilíbrio utilizando o  $K_{ij}$  estimado (regredido) ao invés de  $K_{ij} = 0$ , foi definido o termo de variação do valor da função objetivo ( $\Delta F_{obj}$ ):

$$\Delta F_{obj} = \left[ \frac{F_{obj}(K_{ij} = estimado) - F_{obj}(K_{ij} = 0)}{F_{obj}(K_{ij} = 0)} * \right] 100 \quad (3.30)$$

Por fim, de posse dos valores de parâmetros de interação binária regredidos através da minimização do desvio em relação aos dados experimentais, foram obtidas correlações de  $K_{ij}$  em função da temperatura do sistema ( $T$ ) e propriedades críticas das substâncias puras presentes nas misturas. Para isto, foi utilizado o software *Statistica® 7* via método quasi-Newton e a eficiência das correlações foi avaliada pelo coeficiente de correlação ( $R^2$ ) gerado em cada nova avaliação do ELV com o  $K_{ij}$  proveniente das correlações.

A Tabela 3.2 apresenta as referências bibliográficas relativas aos dados experimentais de cada sistema avaliado.

Tabela 3.2 - Sistemas binários avaliados e suas referências bibliográficas.

Mistura	Referência Bibliográfica	Mistura	Referência Bibliográfica
CO <sub>2</sub> + Metil Miristato <sup>1</sup>	Inomata <i>et al.</i> (1989)	MeOH + Glicerol <sup>14</sup>	Shimoyama <i>et al.</i> (2009)
CO <sub>2</sub> + Metil Palmitato <sup>2</sup>	Inomata <i>et al.</i> (1989)	EtOH + Glicerol <sup>15</sup>	Shimoyama <i>et al.</i> (2009)
CO <sub>2</sub> + Metil Estearato <sup>3</sup>	Inomata <i>et al.</i> (1989)	CO <sub>2</sub> + Ácido Láurico <sup>16</sup>	Yau <i>et al.</i> (1992)
CO <sub>2</sub> + Metil Linoleato <sup>4</sup>	Zou <i>et al.</i> (1990)	CO <sub>2</sub> + Ácido Oleico <sup>17</sup>	Zou <i>et al.</i> (1990)
CO <sub>2</sub> + Metil Oleato <sup>5</sup>	Zou <i>et al.</i> (1990)	CO <sub>2</sub> + Ácido Linoleico <sup>18</sup>	Fernández-Ronco <i>et al.</i> (2010)
CO <sub>2</sub> + Etil Oleato <sup>6</sup>	Bharath <i>et al.</i> (1989)	CO <sub>2</sub> + Ácido Linoleico <sup>19</sup>	Zou <i>et al.</i> (1990)
CO <sub>2</sub> + Etil Estearato <sup>7</sup>	Bharath <i>et al.</i> (1989)	CO <sub>2</sub> + MeOH <sup>20</sup>	Joung <i>et al.</i> (2001)
CO <sub>2</sub> + Etil Laurato <sup>8</sup>	Cheng <i>et al.</i> (2001)	CO <sub>2</sub> + EtOH <sup>21</sup>	Joung <i>et al.</i> (2001)
CO <sub>2</sub> + Tripalmitina <sup>9</sup>	Stedman (1928)	CO <sub>2</sub> + EtOH* <sup>22</sup>	Lim <i>et al.</i> (1994)
CO <sub>2</sub> + Tristearina <sup>10</sup>	Stedman (1928)	MeOH + Metil Laurato <sup>23</sup>	Shimoyama <i>et al.</i> (2007)
CO <sub>2</sub> + Ácido. Palmítico <sup>11</sup>	Yau <i>et al.</i> (1992)	MeOH + Metil Miristato <sup>24</sup>	Shimoyama <i>et al.</i> (2007)
CO <sub>2</sub> + Ácido Araquidônico <sup>12</sup>	Yau <i>et al.</i> (1992)	EtOH + Etil Laurato <sup>25</sup>	Shimoyama <i>et al.</i> (2008)
CO <sub>2</sub> + Glicerol <sup>13</sup>	Medina-Gonzalez <i>et al.</i> (2013)	EtOH + Etil Miristato <sup>26</sup>	Shimoyama <i>et al.</i> (2008)
		MeOH + Trioleína <sup>27</sup>	Glišić <i>et al.</i> (2007)

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na presente dissertação de mestrado. Primeiramente será abordada a determinação de propriedades críticas das substâncias puras que estarão presentes nas misturas avaliadas (Seção 4.1). Com estes dados, serão calculadas as propriedades críticas das misturas de triglicerídeos (óleo vegetal) e misturas de ésteres (biodiesel) na Seção 4.2. Em seguida, propriedades críticas das misturas binárias, pseudo-binárias, pseudo-ternárias, pseudo-quaternárias e pseudo-quinárias presentes na produção de biodiesel (Seção 4.3) serão calculadas. Por fim (Seção 4.4), será apresentada a determinação do parâmetro de interação binária ( $K_{ij}$ ) de diversas misturas pressurizadas e as correlações obtidas para cada sistema binário avaliado.

### **4.1. Determinação de propriedades críticas de substâncias puras**

Para o cálculo de pontos críticos das misturas pseudo-binárias, pseudo-ternárias, pseudo-quaternárias e pseudo-quinárias e para a avaliação do  $K_{ij}$  das misturas binárias, calculou-se, através de métodos de contribuição de grupos e correlações, dados críticos das substâncias puras presentes na transesterificação que não possuem dados críticos definidos. Para as substâncias que possuem dados críticos experimentais reportados na literatura, seus valores foram aqui utilizados.

#### **4.1.1. Triglycerídeos, diglycerídeos e monoglycerídeos**

Como indicado por Arvelos *et al.* (2014a, 2014b), temperaturas críticas, pressões críticas e fator acêntrico de triglycerídeos foram calculados pelos métodos de Constantinou-Gani, Marrero-Gani e regra de Kesler-Lee, respectivamente. Para os diglycerídeos e monoglycerídeos, os valores de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  foram determinados através dos mesmos métodos dos triglycerídeos devido à inexistência destes dados experimentais na literatura e à similaridade entre as moléculas. A Tabela 4.1 apresenta os valores das propriedades críticas dos tri, di e monoglycerídeos calculados.

Tabela 4.1 – Propriedades críticas de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglycerídeos puros calculadas com métodos de Constantinou-Gani ( $T_c$ ), Marrero-Gani ( $P_c$ ) e Kesler-Lee ( $\omega$ ).

		Propriedades Críticas		
		$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$\omega$ [-]
Triglicerídeos	Laurato	916,0	8,4	1,244
	Miristato	938,7	7,9	1,348
	Palmitato	958,8	7,5	1,454
	Estearato	976,9	7,2	1,560
	Oleato	977,9	7,3	1,594
	Linoleato	978,8	7,3	1,629
	Linolenato	979,8	7,4	1,664
Diglicerídeos	Laurato	864,3	10,5	1,150
	Miristato	884,6	9,6	1,208
	Palmitato	902,8	8,9	1,268
	Estearato	919,3	8,5	1,330
	Oleato	920,2	8,5	1,361
	Linoleato	921,1	8,6	1,392
	Linolenato	921,9	8,7	1,424
Monoglycerídeos	Laurato	791,8	17,1	1,149
	Miristato	807,2	15,3	1,165
	Palmitato	821,3	14,0	1,181
	Estearato	834,4	12,9	1,199
	Oleato	835,1	13,0	1,225
	Linoleato	835,8	13,2	1,251
	Linolenato	836,4	13,3	1,278

#### 4.1.2. Ésteres

##### 4.1.2.1. Ésteres metílicos

Os resultados de temperaturas e pressões críticas experimentais reportadas por Nikitin e Popov (2014, 2015) e estimados através dos métodos de contribuição de grupos estão apresentados nas Tabelas 4.2 – 4.3, respectivamente, além dos desvios médios (DM) e desvios médios relativos (DMR) em relação aos dados experimentais que foram calculados neste trabalho e utilizados para seleção dos métodos mais apropriados para cada propriedade crítica em questão.

Tabela 4.2 –  $T_c$  experimentais (Nikitin e Popov 2014, 2015) e calculadas neste trabalho por MA, MJR, MCG e MMG dos ésteres metílicos puros presentes nos biodieselos.

Ésteres Metílicos	Experimental Nikitin e Popov (2014,2015)	Temperatura Crítica [K]				DM [%]			
		MA	MJR	MCG	MMG	MA	MJR	MCG	MMG
Laurato	709,0	699,6	721,2	710	710,1	1,33	1,72	0,14	0,16
Miristato	730,0	719,9	765,7	733,5	737,1	1,39	4,90	0,48	0,97
Palmitato	760,0	737,3	731,7	752,3	761,2	2,99	3,72	0,75	0,16
Estearato	785,0	752,5	749,0	773,0	783,1	4,14	4,59	1,54	0,25
Oleato	777,0	754,4	751,4	773,9	786,2	2,91	3,30	0,40	1,19
		DMR [%]				2,55	3,64	0,66	0,55

Tabela 4.3 –  $P_c$  experimentais (Nikitin e Popov 2014, 2015) e calculadas neste trabalho por MA, MJR, MCG e MMG dos ésteres metílicos puros presentes nos biodieselos.

Ésteres Metílicos	Experimental Nikitin e Popov (2014,2015)	Pressão Crítica [bar]				DM [%]			
		MA	MJR	MCG	MMG	MA	MJR	MCG	MMG
Laurato	15,2	17,3	16,5	16,5	17,5	13,68	8,62	8,68	15,07
Miristato	13,2	15,4	14,2	14,3	15,6	16,29	7,58	8,41	18,41
Palmitato	11,7	13,8	12,4	12,6	14,2	18,03	5,64	7,26	21,28
Estearato	10,8	12,6	10,8	11,1	13,1	16,20	0,37	2,96	20,83
Oleato	12,1	12,8	11,2	11,3	13,2	5,79	7,27	6,45	9,17
		DMR [%]				13,99	5,90	6,75	16,95

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 4.2 – 4.3, verifica-se que considerando os desvios médios relativos (DMR) aos dados experimentais reportados por Nikitin e Popov (2014, 2015), os métodos mais indicados para estimativa das propriedades críticas de ésteres metílicos são Marrero-Gani para  $T_c$  e Joback-Reid para  $P_c$ , os quais geraram um desvio médio relativo de 0,55 e 5,9%, respectivamente. Para o cálculo de  $T_c$  e  $P_c$  dos ésteres metil linoleato e metil linolenato, os métodos citados acima foram então utilizados devido à inexistência de dados experimentais na literatura, e o fator acêntrico foi calculado pela correlação de Pitzer como recomendado por Arvelos *et al.* (2014a, 2014b).

Vale ressaltar que esta seleção de métodos de contribuição de grupos verificada para ésteres metílicos através do DMR não está de acordo com a seleção de Arvelos *et al.* (2014a, 2014b), visto que os autores indicaram os métodos de Joback-Reid para  $T_c$  e

Marrero-Gani para  $P_c$ . Contudo, na época em que desenvolveram seu trabalho os autores não dispunham de dados críticos experimentais de ésteres metílicos e sua avaliação se deu através de determinação do ELV a altas pressões. Verifica-se assim a importância de se avaliar continuamente os métodos capazes de predizer as propriedades críticas de substâncias que não possuem dados críticos experimentais reportados.

A Tabela 4.4 apresenta os valores de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  de todos ésteres metílicos puros que serão utilizados na seção 4.2 para estimativa, através de regra de mistura, das propriedades críticas dos biodieselos (misturas de ésteres metílicos) provenientes da transesterificação com metanol, além da seção 4.4 em que se avaliará os parâmetros de interação binária de misturas contendo os ésteres aqui apresentados.

Tabela 4.4 – Propriedades críticas experimentais dos ésteres metílicos puros presentes nos biodieselos (NIKITIN e POPOV, 2014; 2015) e calculadas neste trabalho através de MMG ( $T_c$ ), MJR ( $P_c$ ) e regra de Pitzer ( $\omega$ ).

Éster	Estrutura	Propriedades		
		$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$\omega$ [-]
Metil laurato <sup>1</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	709,0	15,2	0,664
Metil miristato <sup>1</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	730,0	13,2	0,812
Metil palmitato <sup>1</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	760,0	11,7	0,832
Metil estearato <sup>1</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	785,0	10,8	0,860
Metil oleato <sup>1</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	777,0	12,1	0,828*
Metil linoleato <sup>2</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	789,0	11,6	1,233*
Metil linolenato <sup>2</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	792,0	12,1	1,200*

<sup>1</sup>Experimental: Nikitin e Popov (2014, 2015)

<sup>2</sup>Calculados neste trabalho através de MMG ( $T_c$ ) e MJR ( $P_c$ )

\* Calculado neste trabalho através da regra de Pitzer

#### 4.1.2.2. Ésteres etílicos

As temperaturas e pressões críticas de ésteres etílicos presentes nos biodieselos foram também calculadas através dos métodos de Marrero-Gani e Joback-Reid, respectivamente, devido à inexistência de dados experimentais reportados na literatura, aos menores desvios médios relativos obtidos na seção de ésteres metílicos e à similaridade entre as estruturas destas substâncias. O fator acêntrico foi calculado pela regra de Pitzer. A Tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos, os quais serão considerados na estimativa de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  dos biodieselos (misturas de ésteres etílicos).

Tabela 4.5 – Propriedades críticas dos ésteres etílicos puros presentes nos biodieselos calculadas neste trabalho através de MMG ( $T_c$ ), MJR ( $P_c$ ) e regra de Pitzer ( $\omega$ ).

Éster	Estrutura	Propriedades		
		$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$\omega$ [-]
Etil laurato	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	724,0	15,3	0,953
Etil miristato	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	749,5	13,2	1,096
Etil palmitato	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	772,4	11,6	1,231
Etil estearato	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	793,3	10,2	1,356
Etil oleato	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	796,3	10,5	1,328
Etil linoleato	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	799,3	10,9	1,297
Etil linolenato	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	802,3	11,3	1,263

Dados críticos experimentais de ésteres etílicos de cadeias curtas e médias (C<sub>4</sub> – C<sub>10</sub>) reportados por Juntarachat *et al.* (2014) serão utilizados para verificar a capacidade das equações de estado predizerem  $T_c$  e  $P_c$  das misturas binárias de ésteres etílicos + CO<sub>2</sub> na Seção 4.3.1.3. A Tabela 4.6 apresenta os dados críticos destas substâncias puras.

Tabela 4.6 – Propriedades críticas experimentais dos ésteres etílicos puros de cadeias curtas e médias (JUNTARACHAT *et al.*, 2014).

Nº de carbonos	Nome do éster	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$\omega$ [-]
4	Etil acetato	523,3	38,3	0,366
5	Etil propionato	546,3	33,9	0,394
6	Etil butanoato	569,9	28,9	0,401
7	Etil pentanoato	594,0	27,3	0,430
8	Etil hexanoato	615,2	25,3	0,512
9	Etil heptanoato	635,1	23,6	0,554
10	Etil octanoato	655,7	21,6	0,591

#### 4.1.3. Glicerol

Propriedades críticas do glicerol foram definidas experimentalmente por Nikitin *et al.* (1993) e utilizados neste trabalho:  $T_c = 850$  K,  $P_c = 75$  bar e  $\omega = 0,5127$ , as quais foram também utilizadas por vários outros autores (SHIMOYAMA *et al.*, 2009; ALMAGRBI *et al.*, 2012; ANISTECU e BRUNO, 2012).

#### 4.1.4. Ácidos graxos

Temperaturas e pressões críticas dos ácidos lúrico, palmítico, oleico e linoleico foram calculadas por Sales-Cruz *et al.* (2010) através do método de contribuição de

grupos de Constantinou-Gani. A partir dos valores de  $T_c$  e  $P_c$  reportados pelos autores, calculou-se no presente trabalho o fator acêntrico utilizando regra de Pitzer.. Para o ácido araquistônico,  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  foram reportados por Araújo e Meireles (2010), os quais também utilizaram método de MCG para  $T_c$  e  $P_c$ . A Tabela 4.7 apresenta os dados críticos dos ácidos graxos.

Tabela 4.7 - Propriedades críticas de ácidos graxos puros obtidos por método de contribuição de grupos e correlação.

Ácido Graxo	Propriedades		
	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$\omega$ [-]
Láurico <sup>1</sup>	742,7	19,1	0,808*
Palmítico <sup>1</sup>	780,4	14,2	1,033*
Oleico <sup>1</sup>	795,2	12,2	1,214*
Linoleico <sup>1</sup>	793,7	11,9	1,285*
Araquistônico <sup>2</sup>	811,6	11,0	1,141

<sup>1</sup>Sales-Cruz *et al.* (2010)

<sup>2</sup>Araújo e Meireles (2010)

\*Regra de Pitzer

#### 4.2. Determinação de propriedades críticas de misturas de triglicerídeos (óleos) e misturas de ésteres (biodiesel)

Propriedades críticas das misturas de TG (óleo), DG, MG, ésteres metílicos e etílicos (biodieséis) provenientes de óleos de soja, coco, palma e girassol foram calculadas através da regra de mistura de Lorentz-Berthelot utilizando os dados críticos das substâncias puras presentes na Tabela 4.1, Tabelas 4.4 - 4.5 e as frações da Tabela 3.1. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 –  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  de misturas de TG (óleos vegetais), DG, MG, ésteres metílicos e etílicos (biodieseis) provenientes de soja, coco, palma e girassol calculados através da regra de mistura de Lorentz-Berthelot.

	Fonte	Propriedades		
		$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$\omega$ [-]
Mistura de TG (Óleo)	Soja	976,3	7,3	1,600
	Coco	932,8	8,1	1,323
	Palma	968,7	7,4	1,527
	Girassol	977,3	7,3	1,609
Mistura de DG	Soja	918,7	8,6	1,370
	Coco	879,4	9,9	1,196
	Palma	911,8	8,7	1,317
	Girassol	919,7	8,6	1,377
Mistura de MG	Soja	833,9	13,2	1,237
	Coco	803,3	16,0	1,163
	Palma	828,4	13,5	1,205
	Girassol	834,6	13,2	1,240
Mistura de Ésteres Metílicos (Biodiesel)	Soja	783,2	11,8	1,076
	Coco	727,4	14,1	0,735
	Palma	770,2	11,8	0,871
	Girassol	785,2	11,7	1,127
Mistura de Ésteres Etílicos (Biodiesel)	Soja	795,5	10,9	1,296
	Coco	743,0	14,0	1,050
	Palma	784,9	11,1	1,277
	Girassol	796,8	10,9	1,300

Considerando que, de acordo com a Tabela 3.1, o óleo de soja é composto majoritariamente por triglicerídeos de ácidos graxos 18:2 (Linoleico), verifica-se que a estimativa de  $T_c$  e  $P_c$  deste ácido graxo puro (793,7 K/ 11,9 bar - Tabela 4.7) e da mistura dos triglicerídeos que compõem o óleo de soja (976,28 K/ 7,34 bar - Tabela 4.8) se difere bastante, confirmando assim a necessidade de usar métodos para estimativa das propriedades críticas das misturas de TG, DG, MG e ésteres ao invés de considerá-las apenas como um componente-chave que possui alta fração molar.

## 4.3. Determinação de propriedades críticas das misturas

### 4.3.1. Misturas binárias

Propriedades críticas de misturas binárias de álcoois + co-solventes e ésteres + co-solventes foram calculadas para avaliar a efetividade das Equações de PR-EOS e SRK-EOS em conjunto com regra de mistura de vdW na predição do comportamento de fases das misturas envolvidas na produção de biodiesel. Parte dos resultados obtidos foram comparados com dados experimentais da literatura e com o GPEC, *software* desenvolvido por Cismondi e Michelsen (2007) que prediz o equilíbrio de fases de misturas binárias utilizando, dentre outras equações, PR-EOS e SRK-EOS.

#### 4.3.1.1. Misturas de álcoois + co-solventes

Primeiramente,  $T_c$  e  $P_c$  de misturas de álcoois + co-solventes (metanol + CO<sub>2</sub>, etanol + CO<sub>2</sub>, metanol + hexano e etanol + propano) foram calculadas e comparadas com dados experimentais da literatura e com os obtidos pelo GPEC. As Figuras 4.1 – 4.2 e as Tabelas 4.9 – 4.12 apresentam os resultados obtidos. Na Seção de Anexo I, estão presentes as Tabelas AI.1 – AI.2, as quais contém os valores de  $T_c$  e  $P_c$  calculados com PR-EOS e SRK-EOS, preditos pelo GPEC e os respectivos desvios médios e desvios médios relativos aos dados experimentais referente às misturas de metanol + CO<sub>2</sub> e etanol + CO<sub>2</sub>.

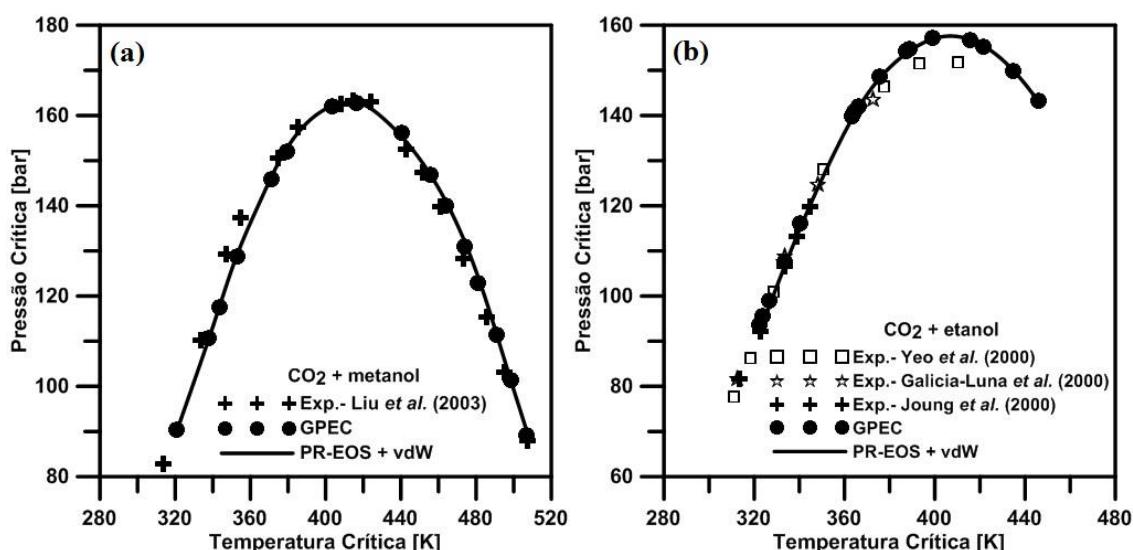


Figura 4.1 - Lugar crítico experimental (Exp) para misturas de **a)** CO<sub>2</sub> + metanol e **b)** CO<sub>2</sub> + etanol, calculado através de PR-EOS + vdW e obtido pelo GPEC.

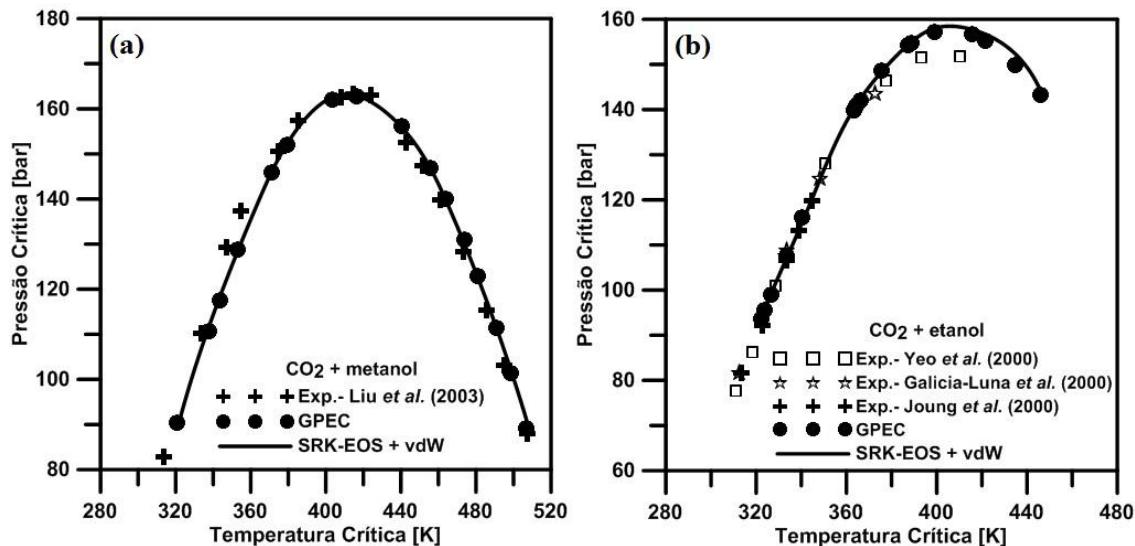


Figura 4.2 - Lugar crítico experimental (Exp) para misturas de a)  $\text{CO}_2 + \text{metanol}$  e b)  $\text{CO}_2 + \text{etanol}$ , calculado através de SRK-EOS + vdW e obtido pelo GPEC.

Tabela 4.9 - Lugar crítico experimental, obtido pelo GPEC, calculado na presente dissertação através de PR-EOS + vdW e DM para misturas de hexano (1) e metanol (2).

Fração molar	$X_1$	$X_2$	Propriedades Críticas				DM [%]			
			Exp.		GPEC		PR-EOS+vdW		Exp.	
			$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$	$P_c$
0,367	0,633		480,4 <sup>1</sup>	55,2 <sup>1</sup>	498,1	50,6	499,7	50,7	4,0	-8,2
0,416	0,584		481,1 <sup>2</sup>	53,8 <sup>2</sup>	499,3	48,6	499,8	48,5	3,9	-9,9
0,680	0,320		492,1 <sup>1</sup>	42,0 <sup>1</sup>	502,1	38,9	503,0	39,0	2,2	-7,1
0,712	0,288		491,1 <sup>2</sup>	41,0 <sup>2</sup>	502,6	37,9	503,5	38,0	2,5	-7,3
0,822	0,178		499,8 <sup>1</sup>	37,9 <sup>1</sup>	504,6	34,9	504,6	35,5	1,0	-6,3
0,845	0,155		496,3 <sup>2</sup>	35,7 <sup>2</sup>	504,8	34,1	505,9	34,2	1,9	-4,3
0,928	0,072		504,6 <sup>1</sup>	33,5 <sup>1</sup>	506,3	31,8	506,6	31,8	0,4	-5,0

<sup>1</sup>Liu *et al.* (2003)

<sup>2</sup>Zawisza (1985)

Tabela 4.10 - Lugar crítico experimental, obtido pelo GPEC, calculado na presente dissertação através de SRK-EOS + vdW e DM para misturas de hexano (1) e metanol (2).

Fração molar	$X_1$	$X_2$	Propriedades Críticas				DM [%]			
			Exp.		GPEC		PR-EOS + vdW		Exp.	
			$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$	$P_c$
0,367	0,633		480,4 <sup>1</sup>	55,2 <sup>1</sup>	499,3	50,8	501,0	50,9	4,3	-7,7
0,416	0,584		481,1 <sup>2</sup>	53,8 <sup>2</sup>	499,3	48,6	501,0	48,7	4,1	-9,5
0,680	0,320		492,1 <sup>1</sup>	42,0 <sup>1</sup>	502,1	38,9	503,7	39,0	2,4	-7,1
0,712	0,288		491,1 <sup>2</sup>	41,0 <sup>2</sup>	502,6	37,9	504,3	38,1	2,7	-7,2
0,822	0,178		499,8 <sup>1</sup>	37,9 <sup>1</sup>	504,6	34,9	506,2	34,8	1,3	-8,1
0,845	0,155		496,3 <sup>2</sup>	35,7 <sup>2</sup>	504,8	34,1	506,5	34,2	2,1	-4,3
0,928	0,072		504,6 <sup>1</sup>	33,5 <sup>1</sup>	506,3	32,0	506,6	31,8	0,4	-5,0

<sup>1</sup>Liu *et al.* (2003)

<sup>2</sup>Zawisza (1985)

Tabela 4.11 - Lugar crítico experimental (GÓMEZ-NIETO e THODOS, 1978), obtido pelo GPEC, calculado na presente dissertação através de PR-EOS + vdW e DM para misturas de propano (1) e etanol (2).

		Propriedades Críticas						DM [%]			
Fração molar		Exp.		GPEC		PR-EOS+vdW		Exp.		GPEC	
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>
0,976	0,024	375,0	44,1	376,0	44,4	373,3	44,7	-0,5	1,5	-0,7	0,7
0,854	0,146	400,0	51,2	403,2	52,9	404,1	53,4	1,0	4,4	0,2	0,9
0,716	0,284	425,0	56,8	428,6	59,7	429,3	60,1	1,0	5,7	0,2	0,5
0,558	0,442	450,0	60,7	453,3	64,0	454,2	64,4	0,9	6,1	0,2	0,5
0,38	0,62	475,0	62,7	476,6	65,3	477,5	65,7	0,5	4,7	0,2	0,6
0,158	0,842	500,0	62,7	500,1	63,7	500,6	63,9	0,1	1,9	0,1	0,3

Tabela 4.12 - Lugar crítico experimental (GÓMEZ-NIETO e THODOS 1978), obtido pelo GPEC, calculado na presente dissertação através de SRK-EOS + vdW e DM para misturas de propano (1) e etanol (2).

		Propriedades Críticas						DM [%]			
Fração molar		Exp.		GPEC		SRK-EOS+vdW		Exp.		GPEC	
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>
0,976	0,024	375,0	44,1	376,0	44,4	377,2	45,3	0,6	2,7	0,3	1,9
0,854	0,146	400,0	51,2	403,2	52,9	404,0	53,2	1,0	4,0	0,2	0,5
0,716	0,284	425,0	56,8	428,6	59,7	429,9	60,2	1,2	5,9	0,3	0,7
0,558	0,442	450,0	60,7	453,3	64,0	453,6	64,1	0,8	5,7	0,1	0,2
0,38	0,62	475,0	62,7	476,6	65,3	477,1	65,5	0,5	4,5	0,1	0,3
0,158	0,842	500,0	62,7	500,1	63,7	500,6	64,1	0,1	2,2	0,1	0,6

De acordo com os resultados exibidos nas Figuras 4.1 – 4.2 e Tabela 4.9 – 4.12, verifica-se uma grande proximidade entre os dados calculados utilizando PR-EOS e SRK-EOS com dados experimentais e obtidos pelo GPEC. A fim de avaliar em termos gerais a efetividade dos resultados obtidos, foram calculados os desvios médios relativos (DMR) de  $T_c$  e  $P_c$  referentes aos dados experimentais e ao GPEC separadamente com cada equação de estado para cada mistura binária avaliada. A Tabela 4.13 apresenta os desvios obtidos.

Tabela 4.13 – Desvios Médios Relativos dos valores de  $T_c$  e  $P_c$  referentes aos resultados obtidos com PR-EOS e SRK-EOS em relação aos dados experimentais da literatura e aos obtidos pelo GPEC.

Misturas	Desvio Médio Relativo [%]							
	Experimental				GPEC			
	PR-EOS		SRK-EOS		PR-EOS		SRK-EOS	
	$T_c$	$P_c$	$T_c$	$P_c$	$T_c$	$P_c$	$T_c$	$P_c$
Metanol + CO <sub>2</sub>	0,8	-2,3	1,1	-2,3	0,0	0,2	0,1	0,2
Etanol + CO <sub>2</sub>	9,0	21,4	9,5	22,1	0,1	0,3	0,2	0,3
Metanol + Hexano	2,3	-6,9	2,5	-7,0	0,2	0,4	0,3	0,1
Etanol + Propano	0,5	4,0	0,7	4,2	0,0	0,6	0,2	0,7

Ao analisar a Tabela 4.13, verifica-se através dos satisfatórios valores de DMR em relação aos dados experimentais e do GPEC, que o método utilizado nesta dissertação é eficaz para determinar as propriedades críticas das misturas binárias de álcoois + co-solventes. Em relação às duas equações de estado avaliadas, os resultados foram muito próximos, mas com desvios inferiores quando utilizada a PR-EOS em todos os sistemas binários.

#### 4.3.1.3. Misturas de ésteres + co-solvente

Devido à inexistência na literatura de dados críticos experimentais de ésteres etílicos de cadeias longas, os quais estão presentes nos biodieselos, foram calculadas  $T_c$  e  $P_c$  de misturas de CO<sub>2</sub> + ésteres etílicos de cadeias curtas e médias utilizando dados críticos experimentais dos ésteres puros reportados por Juntarachat *et al.* (2014). Para os cálculos, foram utilizadas as Equações de PR-EOS e SRK-EOS + vdW e os resultados das propriedades críticas das misturas binárias foram comparadas com dados experimentais também reportados por Juntarachat *et al.* (2014). As Figuras 4.3 – 4.4 apresentam os resultados e na seção dos Anexos, está presente a Tabela AII.1 que contém os valores de  $T_c$  e  $P_c$  calculados com cada equação de estado e os respectivos desvios médios e desvios médios relativos aos dados experimentais para estas misturas.

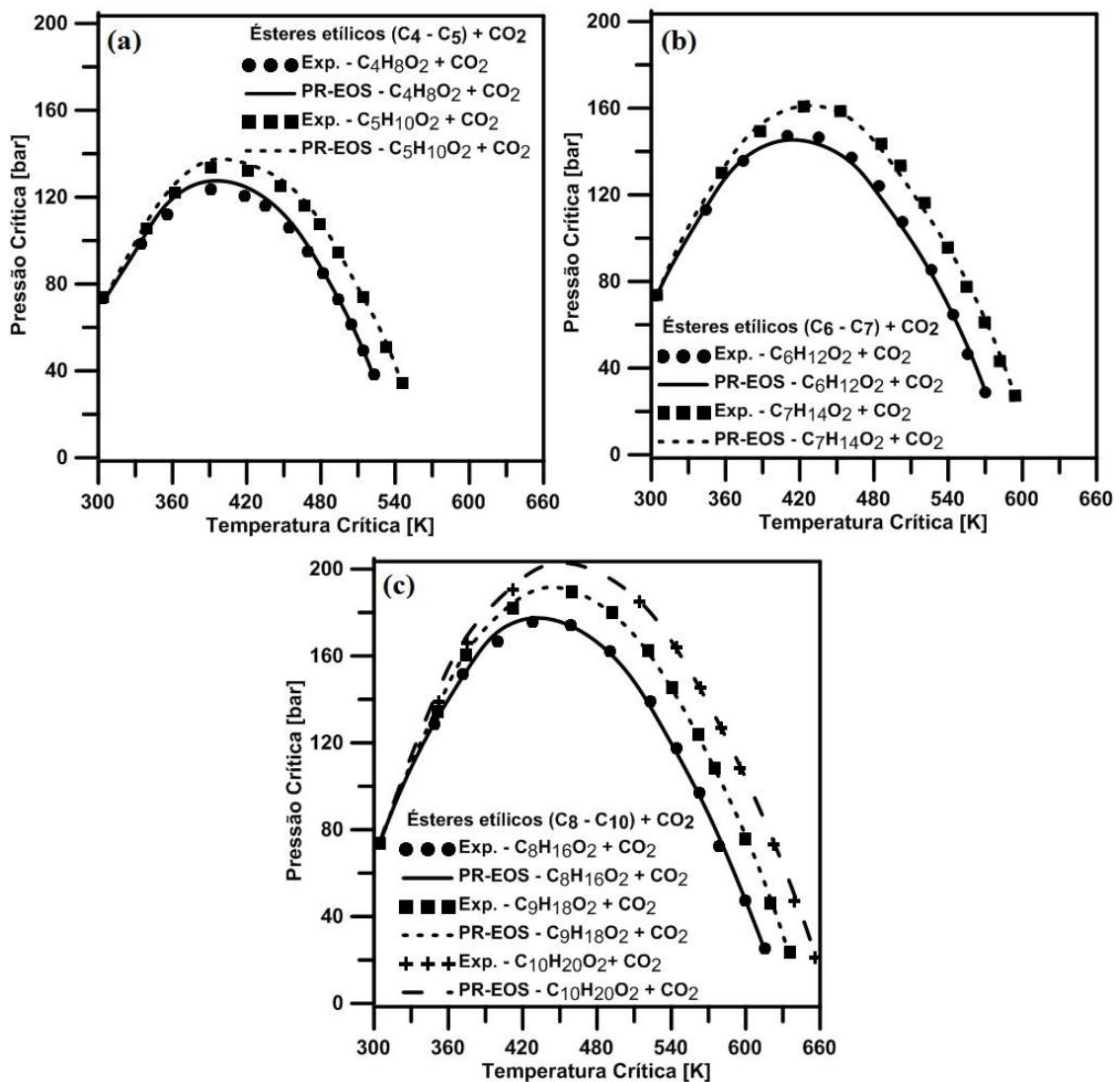


Figura 4.3 - Lugar crítico experimental (JUNTARACHAT *et al.*, 2014) e calculado utilizando PR-EOS de misturas de CO<sub>2</sub> + ésteres etílicos com **a)** 4 – 5, **b)** 6 – 7 e **c)** 8 - 10 carbonos.

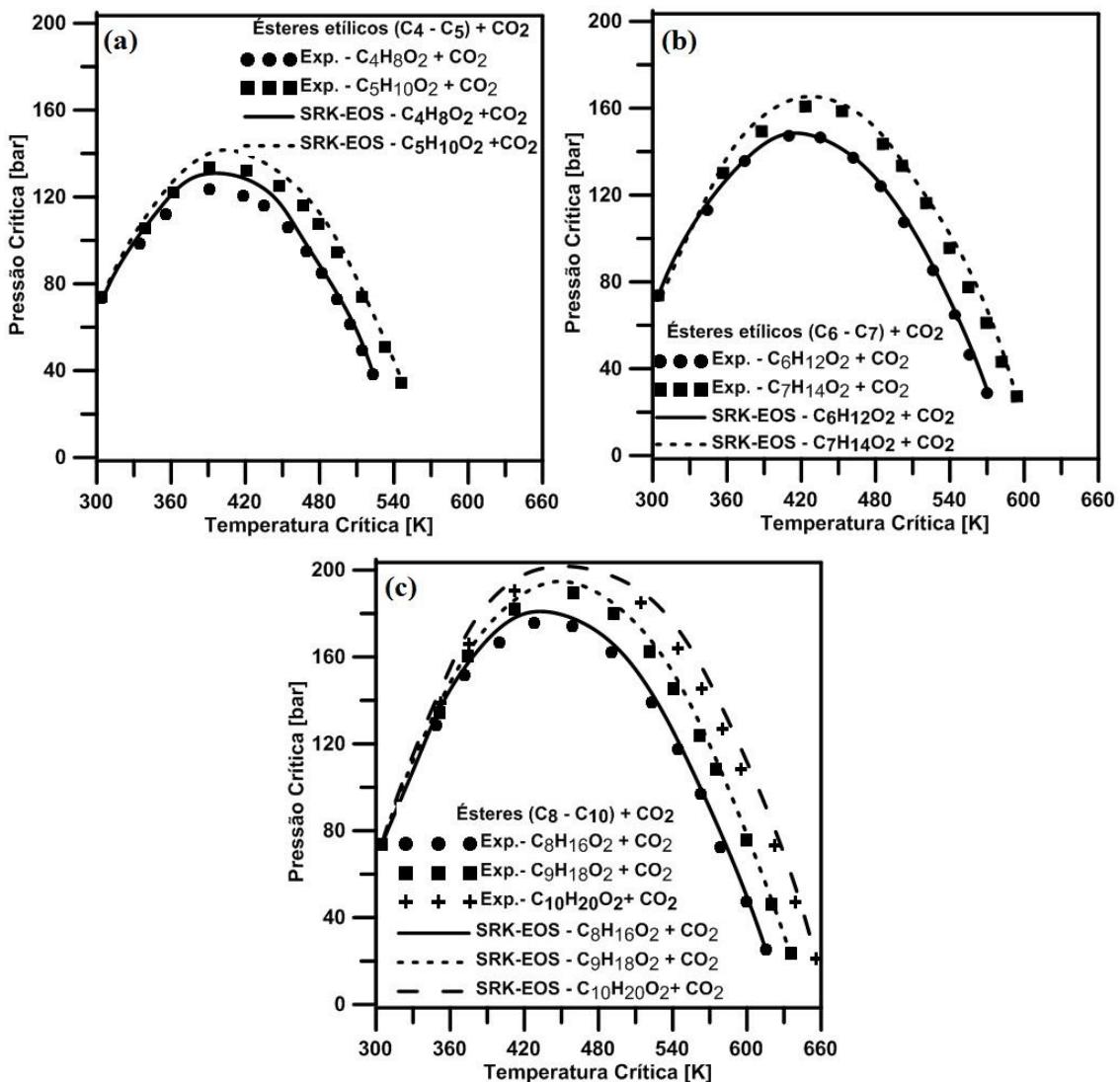


Figura 4.4 - Lugar crítico experimental (JUNTARACHAT *et al.*, 2014) e calculado utilizando SRK-EOS de misturas de  $CO_2$  + ésteres etílicos com a) 4 – 5, b) 6 – 7 e c) 8 – 10 carbonos.

De acordo com as Figuras 4.3 – 4.4 e Tabela AII.1 nos Anexos, verifica-se um bom ajuste dos pontos experimentais utilizando as equações de PR-EOS, SRK-EOS e grande similaridade entre os resultados, como ocorrido com sistemas compostos por álcoois + co-solventes. Como não houve diferença significativa entre os desvios das duas equações e a PR-EOS se trata de uma equação mais recente e amplamente avaliada em estudos de modelagem de equilíbrio de fase, os cálculos das próximas seções foram feitos apenas com esta equação de estado.

#### 4.3.2. Misturas pseudo-binárias

##### 4.3.2.1. Misturas de óleos + álcoois

Por fim, as misturas reacionais de óleos (misturas de triglicerídeos) + álcoois foram avaliadas. Utilizando dados críticos dos diferentes óleos (misturas de TG) da Tabela 4.8,  $T_c$  e  $P_c$  das misturas de óleo de soja/coco/palma + metanol/etanol foram calculadas utilizando PR-EOS + vdW. A Figura 4.5 apresenta os resultados.

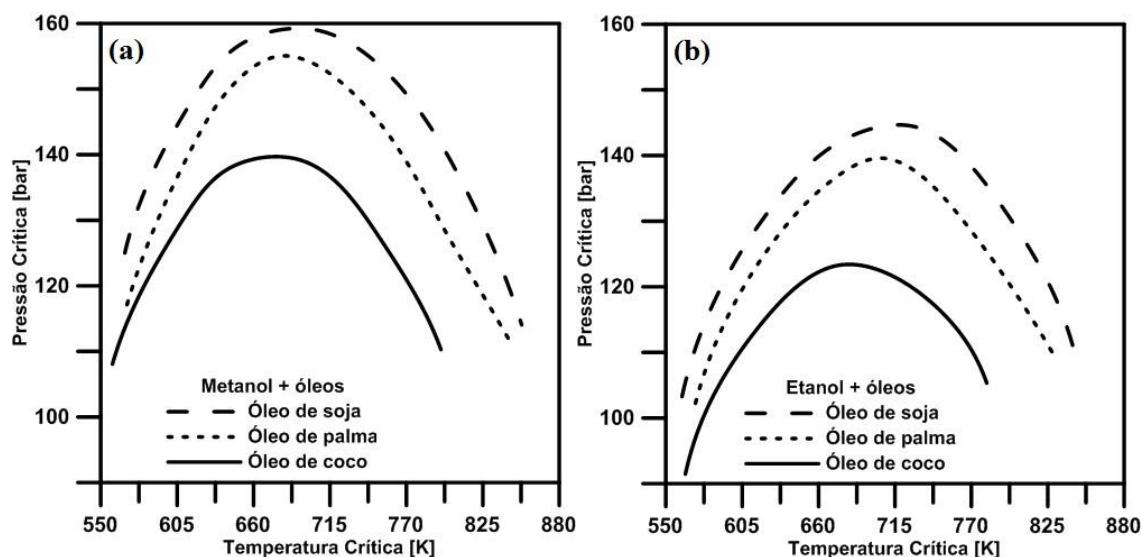


Figura 4.5 - Lugar crítico de misturas pseudo-binárias de óleo de soja, palma e coco +  
a) metanol e b) etanol.

O lugar crítico com ambos os álcoois apresentou um comportamento similar, mas com uma queda significativa da  $P_c$  quando etanol foi avaliado, confirmando assim que devido à maior solubilidade deste álcool em óleo, a mistura alcança o estado supercrítico em condições operacionais inferiores (ENCINAR *et al.*, 2002).

Resultados similares aos apresentados na Figura 4.5 foram obtidos por Anikeev *et al.* (2012) em seu estudo de modelagem de ponto crítico de misturas binárias de triglicerídeos (ácido palmítico e oleico) + metanol. Os autores notaram uma redução de  $T_c$  e um ponto de máximo em  $P_c$  com o aumento da fração de metanol. Segundo Morachevsky e Khimiya (1989), este comportamento em  $T_c$  e  $P_c$  é comum em sistemas binários com propriedades críticas bastante distintas.

Considerando a proximidade entre os pontos críticos calculados e experimentais das misturas binárias de álcoois + co-solventes e ésteres + co-solventes, deu-se continuidade ao trabalho e pontos críticos de misturas ternárias foram calculados.

### 4.3.3. Misturas pseudo-ternárias

As temperaturas e pressões críticas de misturas pseudo-ternárias formadas pelos sistemas reacionais da transesterificação com diversos co-solventes foram calculadas a fim de verificar a influência destas substâncias no ponto crítico das misturas reacionais. Foram testados diferentes co-solventes ( $\text{CO}_2$ , propano, hexano, ciclo-hexano e tolueno), óleos (soja, coco e palma) e álcoois (metanol e etanol). Nas seções a seguir, serão avaliadas separadamente a influência da adição de  $\text{CO}_2$  (Seção 4.3.3.1), propano (Seção 4.3.3.2), hexano (Seção 4.3.3.3), ciclo-hexano (Seção 4.3.3.4) e tolueno (Seção 4.3.3.5) nas misturas em RAO de 5 – 30 e RCA de 0 – 0,4. Na Seção de Anexo III, estão presentes as Tabelas AIII.1 – AIII.5 com os valores de  $T_c$  e  $P_c$  utilizados para construção das Figuras 4.6 – 4.20, além das propriedades críticas em RCA de 0,05; 0,10; 0,15; 0,25; 0,30 e 0,35.

#### 4.3.3.1. Adição de $\text{CO}_2$ como co-solvente

O lugar crítico das misturas pseudo-ternárias com  $\text{CO}_2$  como co-solvente foi calculado por este se tratar de um co-solvente frequentemente utilizado na literatura. As Figuras 4.6 – 4.8 apresentam os resultados obtidos

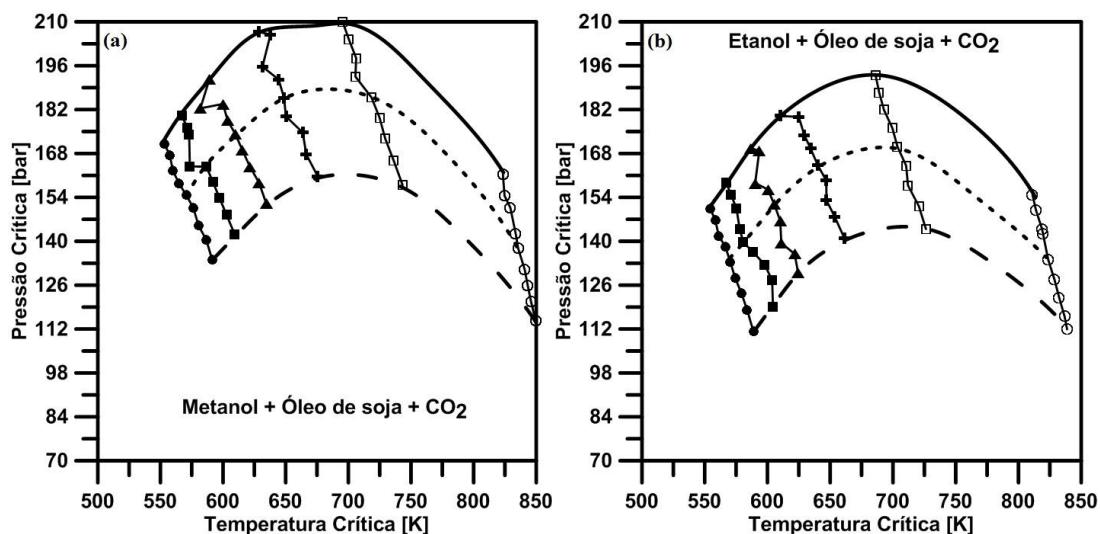


Figura 4.6 – Lugar crítico de misturas pseudo-ternárias reacionais da transesterificação com óleo de soja +  $\text{CO}_2$  + a) metanol e b) etanol em razões álcool/óleo (RAO) de 5 ( $\circ\circ\circ$ ); 10 ( $\square\square\square$ ); 15 ( $+\!+\!+$ ); 20 ( $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ ); 25 ( $\blacksquare\blacksquare\blacksquare$ ); 30 ( $\bullet\bullet\bullet$ ) e razões co-solvente/álcool (RCA) de 0 ( $-\!\!-\!\!-$ ); 0,2 (- - -) e 0,4 (—).

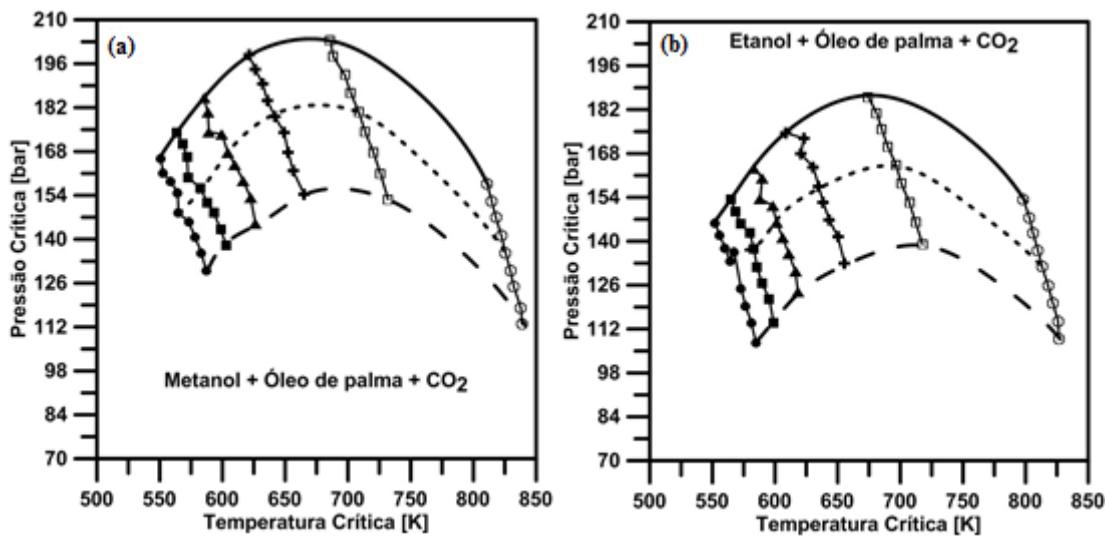


Figura 4.7 – Lugar crítico de misturas pseudo-ternárias reacionais da transesterificação com óleo de palma + CO<sub>2</sub> a) metanol e b) etanol em razões álcool/óleo (RAO) de 5 (○○○); 10 (□□□); 15 (✚✚✚); 20 (▲▲▲); 25 (■■■); 30 (●●●) e razões co-solvente/álcool (RCA) de 0 (— — —); 0,2 (---) e 0,4 (— —).

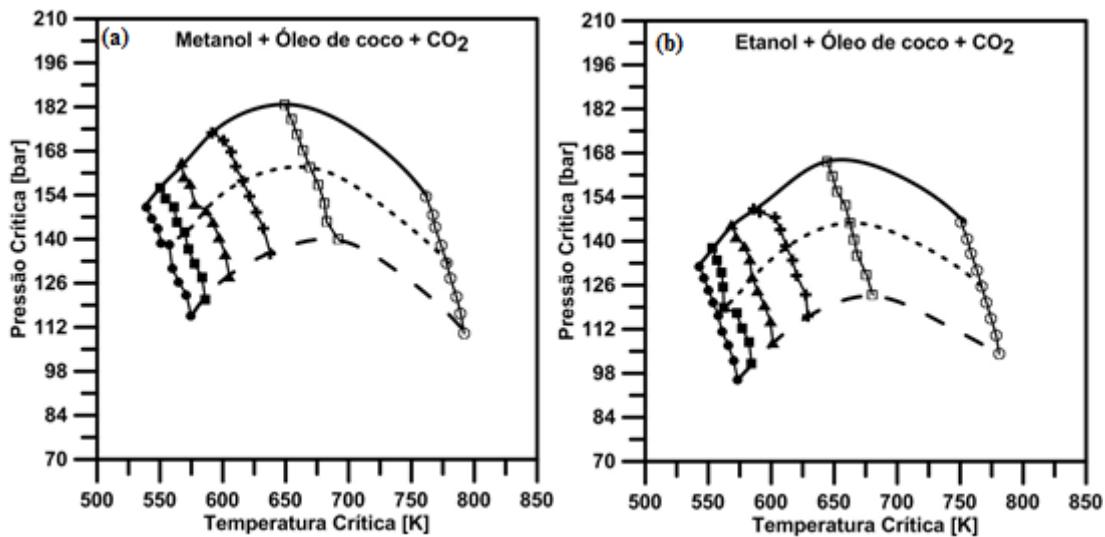


Figura 4.8 – Lugar crítico de misturas pseudo-ternárias reacionais da transesterificação com óleo de coco + CO<sub>2</sub> a) metanol e b) etanol em razões álcool/óleo (RAO) de 5 (○○○); 10 (□□□); 15 (✚✚✚); 20 (▲▲▲); 25 (■■■); 30 (●●●) e razões co-solvente/álcool (RCA) de 0 (— — —); 0,2 (---) e 0,4 (— —).

De acordo com a Figura 4.6 – 4.8, ocorre uma pequena redução em  $T_c$  e expressivo aumento em  $P_c$  à medida que CO<sub>2</sub> é adicionado na mistura em todas RAO avaliadas. Desta forma, considerando as propriedades críticas das misturas ternárias reacionais, é possível que o uso deste co-solvente não seja viável devido ao alto custo de pressurização e obtenção de um reator com material capaz de suportar estas condições.

#### 4.3.3.2. Adição de propano como co-solvente

A adição do propano na mistura reacional foi avaliada e o lugar crítico das misturas pseudo-ternárias calculado, visto que trabalhos da literatura também avaliam, frequentemente, este co-solvente. As Figuras 4.9 – 4.11 apresentam os resultados obtidos.

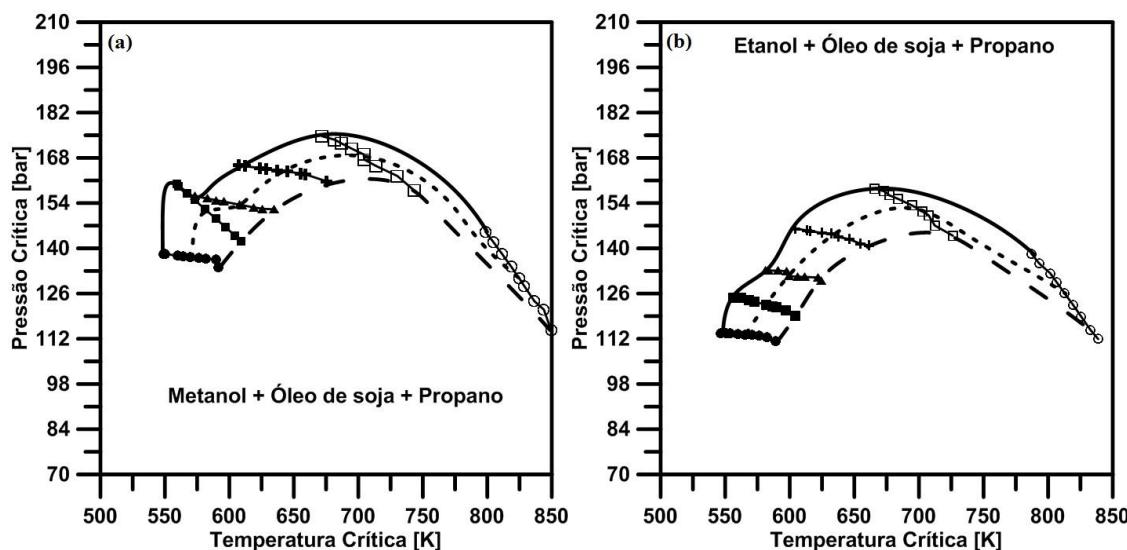


Figura 4.9 – Lugar crítico de misturas pseudo-ternárias reacionais da transesterificação com óleo de soja + propano + a) metanol e b) etanol em razões álcool/óleo (RAO) de 5 ( $\circ\circ\circ$ ); 10 ( $\square\square\square$ ); 15 ( $+\!+\!+$ ); 20 ( $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ ); 25 ( $\blacksquare\blacksquare\blacksquare$ ); 30 ( $\bullet\bullet\bullet$ ) e razões co-solvente/álcool (RCA) de 0 (— — —); 0,2 (- - -) e 0,4 (—).

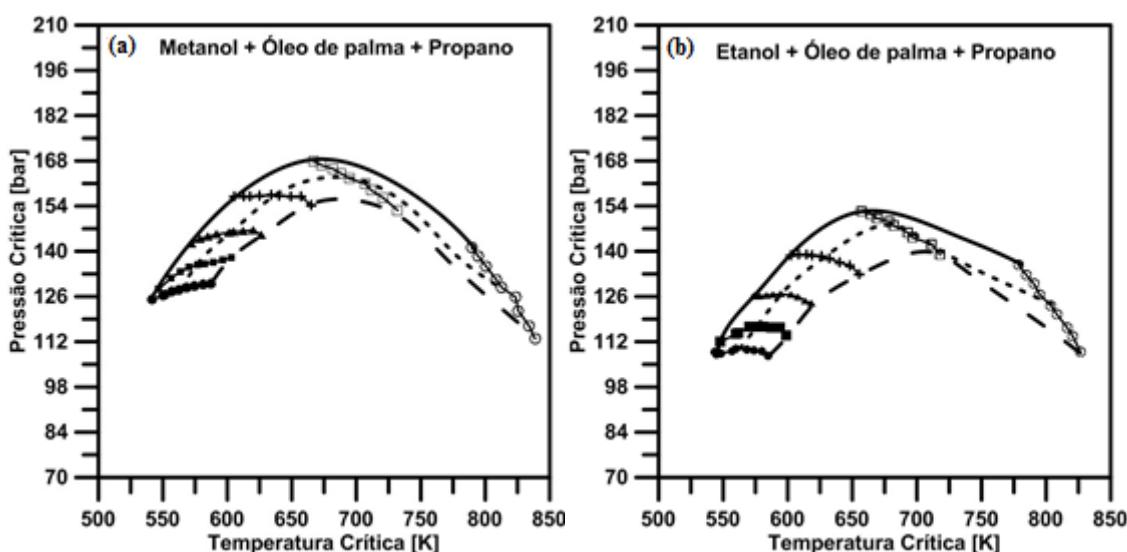


Figura 4.10 – Lugar crítico de misturas pseudo-ternárias reacionais da transesterificação com óleo de palma + propano + a) metanol e b) etanol em razões álcool/óleo (RAO) de 5 ( $\circ\circ\circ$ ); 10 ( $\square\square\square$ ); 15 ( $+\!+\!+$ ); 20 ( $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ ); 25 ( $\blacksquare\blacksquare\blacksquare$ ); 30 ( $\bullet\bullet\bullet$ ) e razões co-solvente/álcool (RCA) de 0 (— — —); 0,2 (- - -) e 0,4 (—).

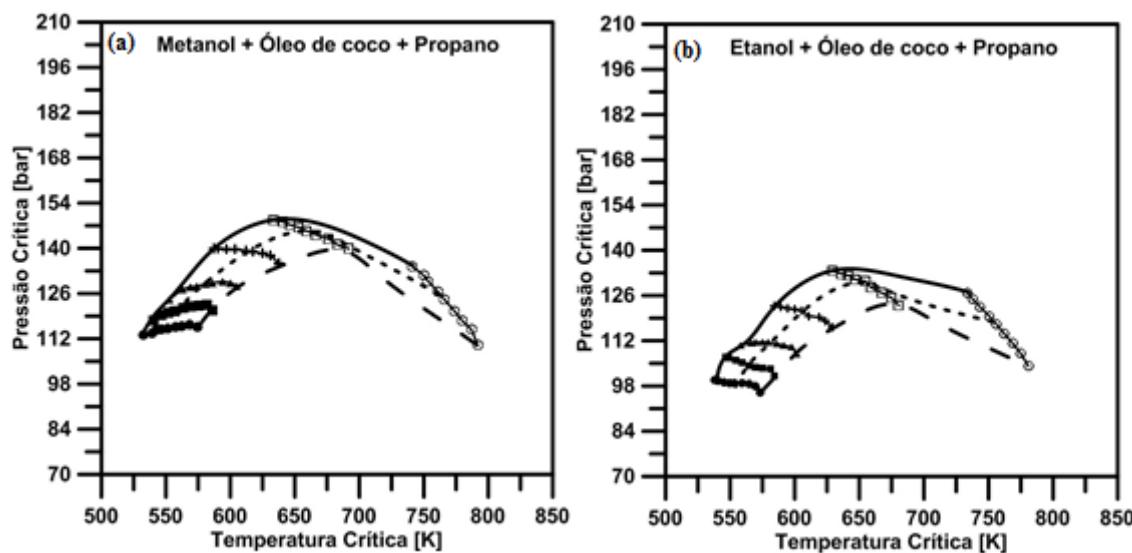


Figura 4.11 – Lugar crítico de misturas pseudo-ternárias reacionais da transesterificação com óleo de coco + propano + a) metanol e b) etanol em razões álcool/óleo (RAO) de 5 (○○○); 10 (□□□); 15 (✚✚✚); 20 (▲▲▲); 25 (■■■); 30 (●●●) e razões co-solvente/álcool (RCA) de 0 (— — —); 0,2 (- - -) e 0,4 (— — —).

A adição de propano como co-solvente gerou um comportamento nas propriedades críticas das misturas ternárias similar ao CO<sub>2</sub>, mas com um aumento menos intenso na pressão crítica ou até mesmo sua ligeira redução à medida que se aumenta a RCA. Em relação à temperatura crítica, esta também foi reduzida com adição de propano em todas razões álcool/óleo. Desta forma, considerando apenas as misturas reacionais ternárias, o propano se mostra interessante visto que não ocorre aumento expressivo das propriedades críticas em nenhuma razão molar testada.

#### 4.3.3.3. Adição de hexano como co-solvente

Por se tratar de uma molécula com estrutura mais similar aos óleos vegetais quando comparado aos outros co-solventes e por já ter sido testado em trabalhos da literatura, a adição do hexano na mistura reacional da transesterificação foi avaliada e o lugar crítico das misturas em questão foi calculado. As Figuras 4.12 – 4.14 apresentam os resultados obtidos.

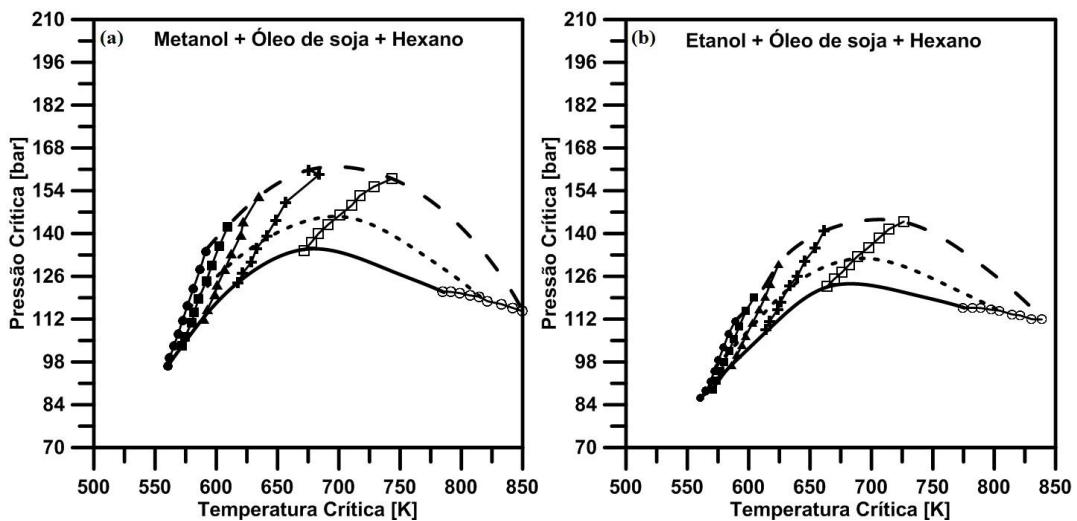


Figura 4.12 – Lugar crítico de misturas pseudo-ternárias reacionais da transesterificação com óleo de soja + a) metanol e b) etanol em razões álcool/óleo (RAO) de 5 ( $\circ\circ\circ$ ); 10 ( $\square\square\square$ ); 15 ( $+\!+\!+$ ); 20 ( $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ ); 25 ( $\blacksquare\blacksquare\blacksquare$ ); 30 ( $\bullet\bullet\bullet$ ) e razões co-solvente/álcool (RCA) de 0 (— — —); 0,2 (- - -) e 0,4 (— — —).

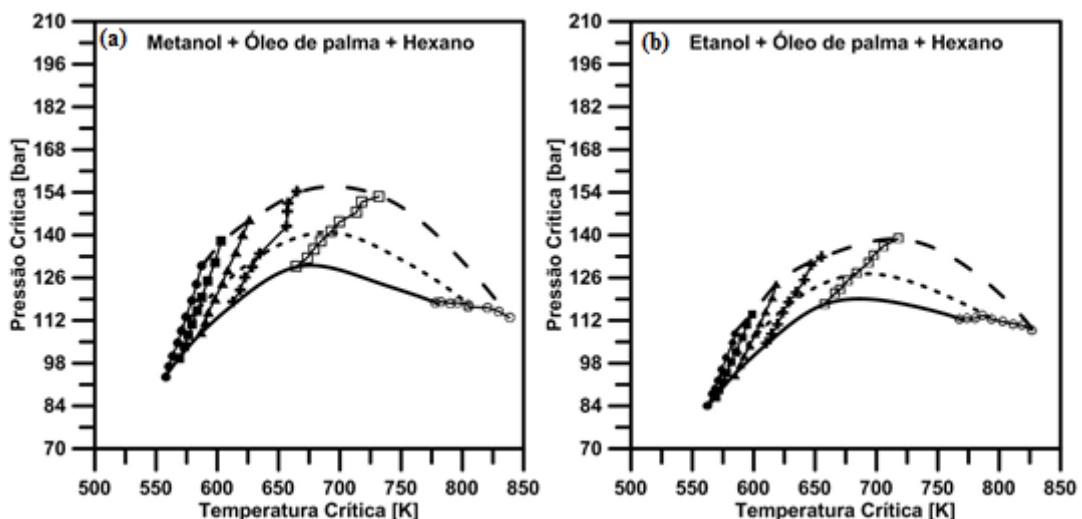


Figura 4.13 – Lugar crítico de misturas pseudo-ternárias reacionais da transesterificação com óleo de palma + hexano + a) metanol e b) etanol em razões álcool/óleo (RAO) de 5 ( $\circ\circ\circ$ ); 10 ( $\square\square\square$ ); 15 ( $+\!+\!+$ ); 20 ( $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ ); 25 ( $\blacksquare\blacksquare\blacksquare$ ); 30 ( $\bullet\bullet\bullet$ ) e razões co-solvente/álcool (RCA) de 0 (— — —); 0,2 (- - -) e 0,4 (— — —).

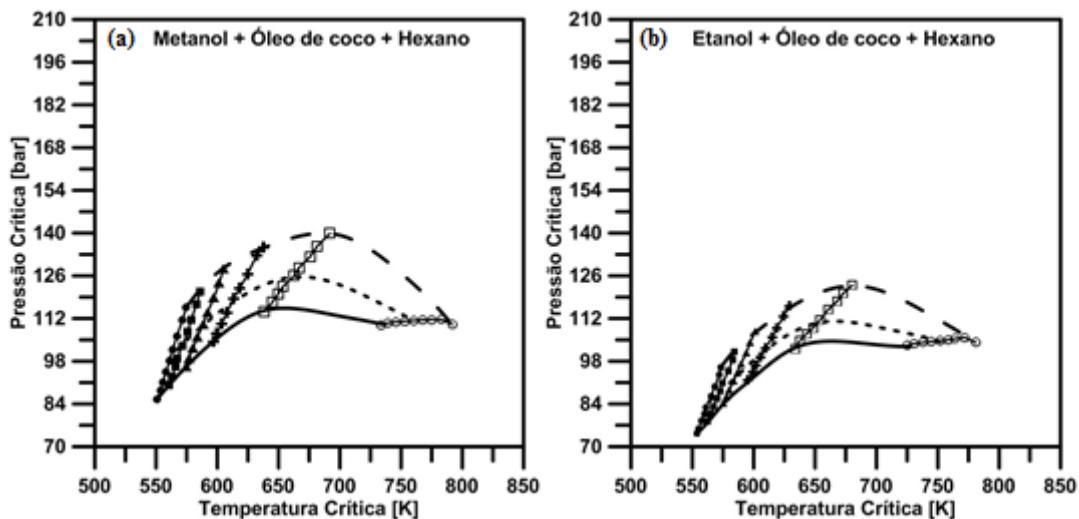


Figura 4.14 – Lugar crítico de misturas pseudo-ternárias reacionais da transesterificação com óleo de coco + hexano + a) metanol e b) etanol em razões álcool/óleo (RAO) de 5 ( $\circ\circ\circ$ ); 10 ( $\square\square\square$ ); 15 ( $+\!+\!+$ ); 20 ( $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ ); 25 ( $\blacksquare\blacksquare\blacksquare$ ); 30 ( $\bullet\bullet\bullet$ ) e razões co-solvente/álcool (RCA) de 0 (— — —); 0,2 (- - -) e 0,4 (— — —).

A utilização de hexano como co-solvente causou um comportamento distinto aos apresentados anteriormente com  $\text{CO}_2$  e propano, visto que  $T_c$  e  $P_c$  sofreram drásticas reduções, simultaneamente, com o aumento de RCA. Nota-se pelas Figuras 4.12 – 4.14 que maiores reduções de  $T_c$  são obtidas em RAO inferiores (RAO = 5) enquanto maiores reduções de  $P_c$  são obtidas em RAO superiores (RAO = 30). Apesar deste comportamento apresentado pela adição de hexano, este co-solvente é altamente tóxico e as dificuldades de sua aplicação devem ser consideradas. Por isso, foi também testado o ciclo-hexano, o qual possui propriedades similares ao hexano mas tem caráter menos tóxico.

#### 4.3.3.4. Adição de ciclo-hexano como co-solvente

Considerando os resultados satisfatórios na etapa anterior referente à adição de hexano na transesterificação e sua alta toxicidade, foi avaliada neste trabalho a adição de ciclo-hexano por este possuir propriedades similares ao hexano e por ser menos tóxico. As Figuras 4.15 – 4.17 apresenta os lugares críticos obtidos.

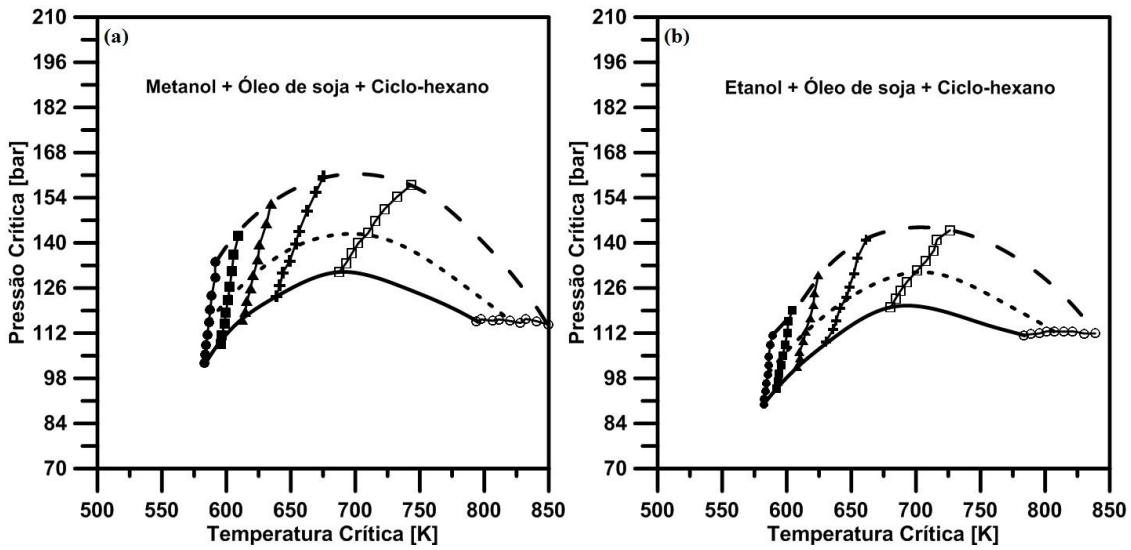


Figura 4.15 – Lugar crítico de misturas pseudo-ternárias reacionais da transesterificação com óleo de soja + ciclo-hexano + a) metanol e b) etanol em razões álcool/óleo (RAO) de 5 ( $\circ\circ\circ$ ); 10 ( $\square\square\square$ ); 15 ( $+\!+\!+$ ); 20 ( $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ ); 25 ( $\blacksquare\blacksquare\blacksquare$ ); 30 ( $\bullet\bullet\bullet$ ) e razões co-solvente/álcool (RCA) de 0 (— — —); 0,2 (---) e 0,4 (— —).

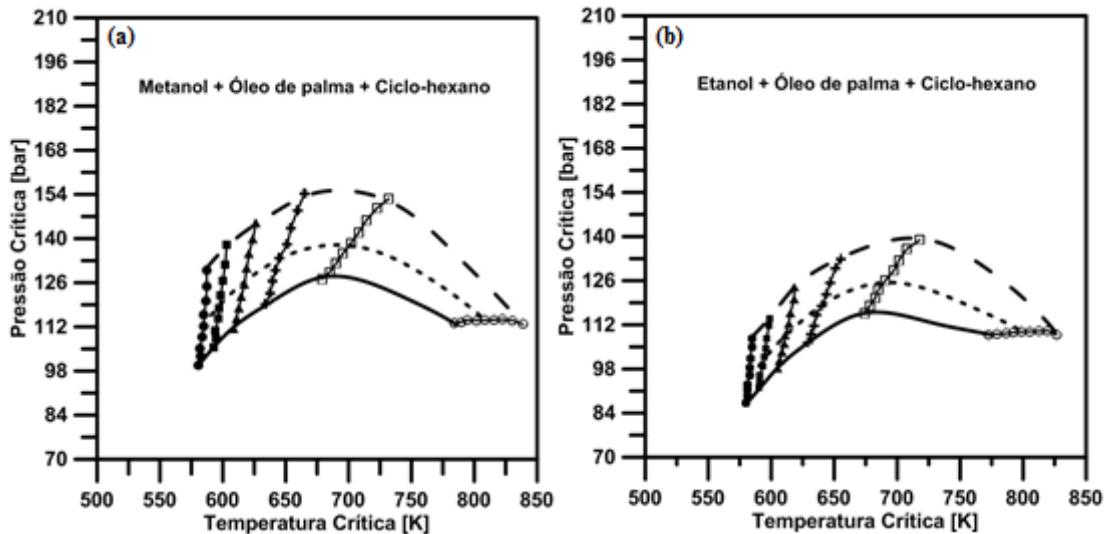


Figura 4.16 – Lugar crítico de misturas pseudo-ternárias reacionais da transesterificação com óleo de palma + ciclo-hexano + a) metanol e b) etanol em razões álcool/óleo (RAO) de 5 ( $\circ\circ\circ$ ); 10 ( $\square\square\square$ ); 15 ( $+\!+\!+$ ); 20 ( $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ ); 25 ( $\blacksquare\blacksquare\blacksquare$ ); 30 ( $\bullet\bullet\bullet$ ) e razões co-solvente/álcool (RCA) de 0 (— — —); 0,2 (---) e 0,4 (— —).

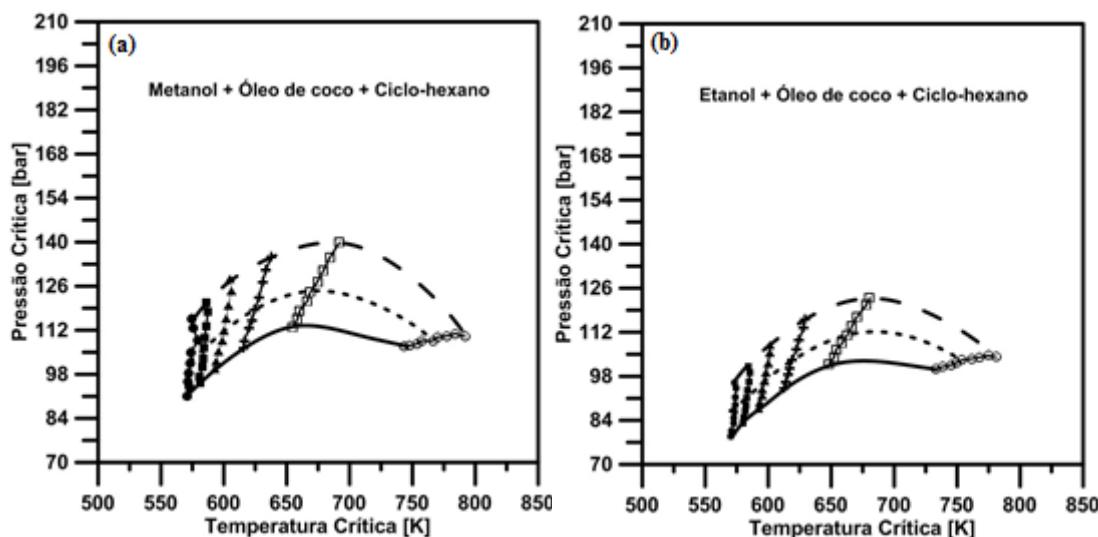


Figura 4.17 – Lugar crítico de misturas pseudo-ternárias reacionais da transesterificação com óleo de coco + ciclo-hexano + a) metanol e b) etanol em razões álcool/óleo (RAO) de 5 ( $\circ\circ\circ$ ); 10 ( $\square\square\square$ ); 15 ( $+\!+\!+$ ); 20 ( $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ ); 25 ( $\blacksquare\blacksquare\blacksquare$ ); 30 ( $\bullet\bullet\bullet$ ) e razões co-solvente/álcool (RCA) de 0 ( $-\!\!-\!\!-$ ); 0,2 ( $-\!\cdot\!\cdot\!\cdot$ ) e 0,4 ( $-\!\!-\!\!$ ).

De acordo com as Figuras 4.15 – 4.17, verifica-se que a adição de ciclo-hexano causa um efeito similar ao hexano no lugar crítico das misturas reacionais, com significativa redução de  $T_c$  e  $P_c$  simultaneamente em diversas condições de RAO. Portanto, seu uso deve ser considerado em trabalhos futuros visto que este co-solvente apresenta caráter menos tóxico e consequentemente maior facilidade de manuseio e operação.

#### 4.3.3.5. Adição de tolueno como co-solvente

Por fim, as Figuras 4.18 – 4.20 mostram o efeito da adição de tolueno na mistura reacional, o qual ainda não foi testado como co-solvente em trabalhos experimentais ou de modelagem na literatura.

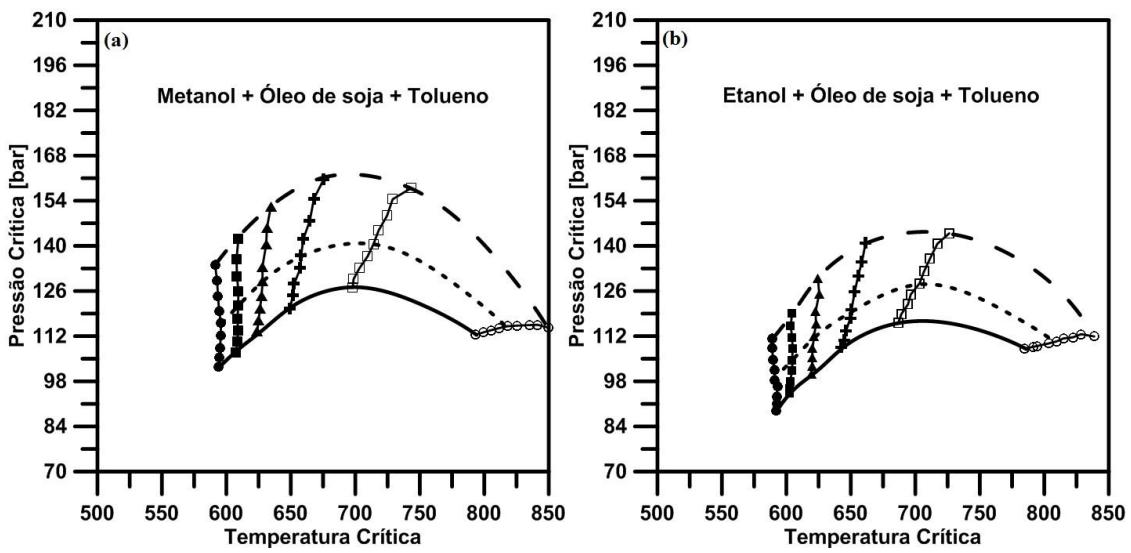


Figura 4.18 – Lugar crítico de misturas pseudo-ternárias reacionais da transesterificação com óleo de soja + tolueno + a) metanol e b) etanol em razões álcool/óleo (RAO) de 5 ( $\circ\circ\circ$ ); 10 ( $\square\square\square$ ); 15 ( $+\!+\!+$ ); 20 ( $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ ); 25 ( $\blacksquare\blacksquare\blacksquare$ ); 30 ( $\bullet\bullet\bullet$ ) e razões co-solvente/álcool (RCA) de 0 (— — —); 0,2 (---) e 0,4 (— —).

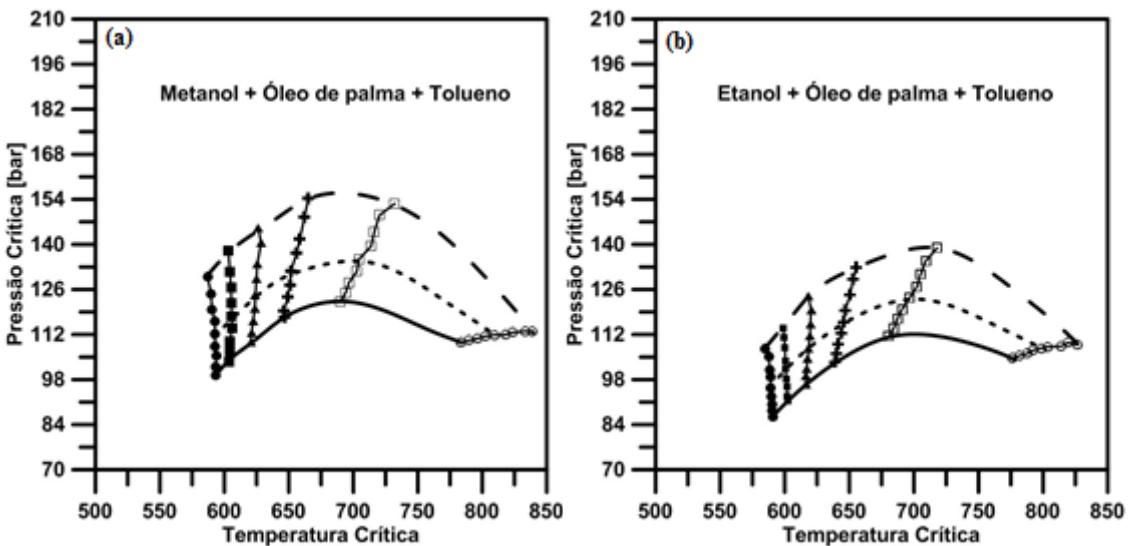


Figura 4.19 – Lugar crítico de misturas pseudo-ternárias reacionais da transesterificação com óleo de palma + tolueno + a) metanol e b) etanol em razões álcool/óleo (RAO) de 5 ( $\circ\circ\circ$ ); 10 ( $\square\square\square$ ); 15 ( $+\!+\!+$ ); 20 ( $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ ); 25 ( $\blacksquare\blacksquare\blacksquare$ ); 30 ( $\bullet\bullet\bullet$ ) e razões co-solvente/álcool (RCA) de 0 (— — —); 0,2 (---) e 0,4 (— —).

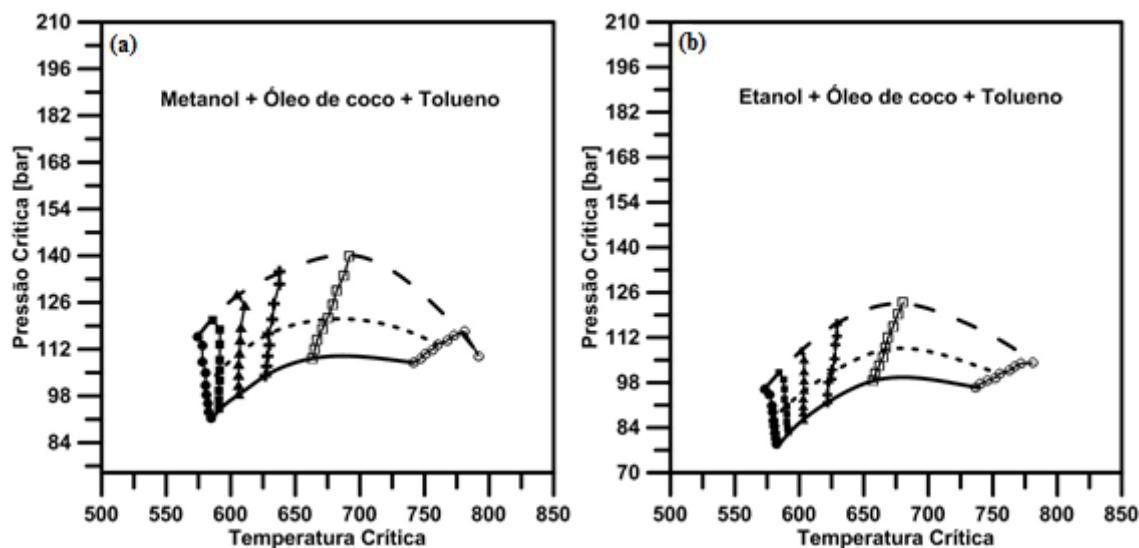


Figura 4.20 – Lugar crítico de misturas pseudo-ternárias reacionais da transesterificação com óleo de coco + tolueno + a) metanol e b) etanol em razões álcool/óleo (RAO) de 5 ( $\circ\circ\circ$ ); 10 ( $\square\square\square$ ); 15 ( $+\!+\!+$ ); 20 ( $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ ); 25 ( $\blacksquare\blacksquare\blacksquare$ ); 30 ( $\bullet\bullet\bullet$ ) e razões co-solvente/álcool (RCA) de 0 (— — —); 0,2 (- - -) e 0,4 (— — —).

Verifica-se pelas Figuras 4.18 - 4.20 que, em geral, a adição de tolueno causa uma grande queda em  $P_c$  e menor redução em  $T_c$ , sendo, portanto, um interessante componente a ser avaliado como co-solvente na transesterificação. Contudo, sua alta toxicidade pode inviabilizar seu uso.

Apesar dos resultados apresentados, a determinação do ponto crítico das misturas reacionais não garante que a reação se manterá nesta condição até seu fim, já que são formados os produtos que alteram a composição e, consequentemente, o ponto crítico da mistura. Na próxima seção, serão então determinados pontos críticos de misturas pseudo-quaternárias (sem co-solventes) já considerando a formação dos ésteres e glicerol.

#### **4.3.4. Misturas pseudo-quaternárias**

Nesta seção, avaliou-se as misturas pseudo-quaternárias formadas por óleo de soja + metanol + ésteres + glicerol. Primeiramente, para simplificação dos cálculos, a mistura de TG + DG + MG foi considerada um pseudo-componente e suas propriedades de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  foram estimadas através da regra de mistura de Lorentz-Berthelot em cada tempo e condição avaliada. Em seguida, determinou-se  $T_c$  e  $P_c$  das misturas pseudo-quaternárias utilizando PR-EOS e as frações molares experimentais reportadas por Olivares-Carrillo *et al.* (2014).

As Tabelas 4.14 – 4.18 apresentam os resultados de  $T_c$  e  $P_c$  das misturas pseudo-quaternárias nas razões álcool/óleo de 13, 23, 33, 43 e 53, respectivamente, em temperaturas de 523, 548, 573, 598 e 623 K.

Tabela 4.14 – Propriedades críticas de misturas pseudo-quaternárias calculadas utilizando frações molares de Olivares-Carrillo *et al.* (2014) em RAO = 13.

		Olivares-Carrillo <i>et al.</i> (2014)						Calculado				
		Fração molar [-]						Propriedades Críticas		Propriedades Reduzidas		
	Tempo [min]	MG	DG	TG	Gli	Éster	MtOH	Y [%]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>r</sub> [-]	P <sub>r</sub> [-]
<i>T</i> = 523 K <i>P</i> = 105 bar	0	0,000	0,000	0,072	0,000	0,000	0,929	0,0	697,5	162,4	0,750	0,646
	15	0,001	0,005	0,062	0,002	0,007	0,923	13,2	687,7	157,9	0,760	0,665
	30	0,003	0,020	0,045	0,002	0,024	0,906	37,7	686,0	147,0	0,762	0,714
	45	0,006	0,029	0,033	0,002	0,040	0,891	54,1	686,1	138,5	0,762	0,758
	60	0,008	0,032	0,026	0,004	0,052	0,878	64,3	684,1	132,2	0,764	0,794
	75	0,012	0,034	0,018	0,005	0,063	0,867	74,2	683,4	126,5	0,765	0,830
	90	0,014	0,033	0,017	0,006	0,071	0,860	76,9	684,1	123,4	0,765	0,851
<i>T</i> = 548 K <i>P</i> = 200 bar	0	0,000	0,000	0,072	0,000	0,000	0,929	0,0	697,5	162,4	0,786	1,231
	15	0,003	0,018	0,047	0,001	0,022	0,908	34,0	686,8	148,4	0,798	1,347
	30	0,010	0,031	0,025	0,005	0,055	0,876	65,3	682,3	131,2	0,803	1,525
	45	0,013	0,033	0,015	0,009	0,079	0,851	79,2	685,1	120,2	0,800	1,664
	60	0,016	0,027	0,011	0,016	0,097	0,833	84,7	682,8	113,4	0,803	1,764
	75	0,018	0,022	0,007	0,023	0,118	0,812	90,5	683,9	104,7	0,801	1,910
	90	0,020	0,020	0,003	0,027	0,134	0,797	96,0	682,6	98,8	0,803	2,024
<i>T</i> = 573 K <i>P</i> = 300 bar	0	0,000	0,000	0,072	0,000	0,000	0,929	0,0	697,5	162,4	0,822	1,847
	15	0,008	0,028	0,027	0,007	0,057	0,873	62,4	683,6	130,9	0,838	2,291
	30	0,021	0,021	0,008	0,020	0,112	0,818	89,0	682,0	106,7	0,840	2,812
	45	0,020	0,017	0,005	0,028	0,127	0,804	93,5	679,1	101,2	0,844	2,966
	60	0,019	0,013	0,002	0,036	0,143	0,788	96,6	678,2	95,7	0,845	3,135
	75	0,018	0,010	0,001	0,041	0,154	0,776	98,4	678,5	91,8	0,845	3,267
	90	0,017	0,007	0,001	0,045	0,160	0,770	98,8	677,9	89,8	0,845	3,341
<i>T</i> = 598 K <i>P</i> = 380 bar	0	0,000	0,000	0,072	0,000	0,000	0,929	0,0	697,5	162,4	0,857	2,339
	15	0,014	0,027	0,010	0,018	0,095	0,836	85,7	678,5	113,6	0,881	3,345
	30	0,016	0,012	0,004	0,038	0,137	0,793	94,8	675,5	97,5	0,885	3,898
	45	0,013	0,006	0,001	0,050	0,156	0,775	98,9	672,2	90,6	0,890	4,194
	60	0,012	0,004	0,001	0,053	0,162	0,769	99,0	672,1	88,9	0,890	4,273
	75	0,009	0,003	0,001	0,057	0,168	0,762	99,2	672,2	87,2	0,890	4,357
	90	0,008	0,002	0,001	0,059	0,169	0,762	99,3	671,3	87,1	0,891	4,364
<i>T</i> = 623 K <i>P</i> = 400 bar	0	0,000	0,000	0,072	0,000	0,000	0,929	0,0	697,5	162,4	0,893	2,462
	15	0,015	0,015	0,003	0,030	0,115	0,822	95,8	663,6	103,9	0,939	3,849
	30	0,009	0,003	0,001	0,051	0,151	0,785	99,4	662,5	91,2	0,940	4,388
	45	0,006	0,002	0,000	0,055	0,155	0,782	99,6	661,4	90,2	0,942	4,434
	60	0,004	0,002	0,000	0,057	0,148	0,789	99,5	656,8	91,5	0,949	4,370
	75	0,003	0,002	0,000	0,059	0,133	0,804	99,8	646,6	93,9	0,963	4,261
	90	0,002	0,002	0,000	0,059	0,125	0,812	99,9	641,8	95,2	0,971	4,200

Tabela 4.15 – Propriedades críticas de misturas pseudo-quaternárias calculadas utilizando frações molares de Olivares-Carrillo *et al.* (2014) em RAO = 23.

Olivares-Carrillo <i>et al.</i> (2014)								Calculado			
Tempo [min]	Fração Molar [-]						$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_r$ [-]	$P_r$ [-]	
	MG	DG	TG	Gli	Éster	MtOH					
$T = 523\text{ K}$ $P = 80\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,041	0,000	0,000	0,959	0,0	617,4	146,5	0,847 0,546
	15	0,001	0,006	0,033	0,000	0,005	0,955	19,3	613,3	141,4	0,853 0,566
	30	0,002	0,009	0,027	0,002	0,017	0,942	34,7	615,3	136,9	0,850 0,584
	45	0,003	0,009	0,024	0,004	0,026	0,934	43,2	615,4	133,2	0,850 0,600
	60	0,005	0,010	0,017	0,009	0,045	0,915	59,2	620,2	126,5	0,843 0,632
	75	0,007	0,011	0,010	0,013	0,061	0,899	76,0	621,7	119,3	0,841 0,671
	90	0,008	0,012	0,006	0,015	0,073	0,887	85,5	625,3	114,8	0,836 0,697
$T = 548\text{ K}$ $P = 90\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,041	0,000	0,000	0,959	0,0	617,4	146,5	0,888 0,615
	15	0,001	0,006	0,032	0,001	0,009	0,951	22,5	614,0	140,1	0,893 0,642
	30	0,003	0,011	0,023	0,003	0,024	0,936	44,1	616,4	133,9	0,889 0,672
	45	0,006	0,013	0,016	0,006	0,039	0,921	61,8	618,9	128,0	0,885 0,703
	60	0,008	0,013	0,010	0,009	0,051	0,909	76,6	618,1	121,7	0,887 0,740
	75	0,011	0,012	0,004	0,014	0,066	0,894	91,4	619,3	114,5	0,885 0,786
	90	0,011	0,010	0,002	0,017	0,074	0,886	94,6	619,9	111,1	0,884 0,810
$T = 573\text{ K}$ $P = 130\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,041	0,000	0,000	0,959	0,0	617,4	146,5	0,928 0,888
	15	0,002	0,010	0,025	0,003	0,021	0,939	38,9	616,1	135,5	0,930 0,960
	30	0,007	0,013	0,013	0,008	0,049	0,911	69,5	621,3	124,6	0,922 1,043
	45	0,009	0,012	0,007	0,013	0,065	0,895	84,4	621,0	116,5	0,923 1,116
	60	0,010	0,009	0,003	0,018	0,079	0,881	93,8	622,5	110,1	0,921 1,180
	75	0,010	0,007	0,002	0,022	0,087	0,873	96,3	622,8	106,8	0,920 1,217
	90	0,010	0,006	0,001	0,024	0,090	0,869	96,9	623,2	105,5	0,920 1,232
$T = 598\text{ K}$ $P = 225\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,041	0,000	0,000	0,959	0,0	617,4	146,5	0,969 1,536
	15	0,009	0,012	0,007	0,013	0,062	0,898	84,1	619,1	117,0	0,966 1,924
	30	0,009	0,004	0,000	0,027	0,092	0,868	99,8	619,8	103,4	0,965 2,177
	45	0,007	0,002	0,000	0,032	0,096	0,863	100,0	618,9	101,1	0,966 2,226
	60	0,005	0,002	0,000	0,033	0,099	0,861	100,0	618,9	100,4	0,966 2,241
	75	0,004	0,001	0,000	0,035	0,100	0,859	100,0	618,6	99,7	0,967 2,258
	90	0,003	0,001	0,000	0,037	0,103	0,857	100,0	618,9	98,9	0,966 2,274
$T = 623\text{ K}$ $P = 300\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,041	0,000	0,000	0,959	0,0	617,4	146,5	1,009 2,048
	15	0,002	0,007	0,001	0,031	0,066	0,894	98,3	599,3	105,7	1,040 2,838
	30	0,004	0,001	0,000	0,035	0,088	0,871	100,0	609,6	100,8	1,022 2,976
	45	0,002	0,001	0,000	0,038	0,086	0,873	100,0	605,9	100,0	1,028 2,999
	60	0,002	0,000	0,000	0,038	0,076	0,883	100,0	597,4	100,2	1,043 2,993
	75	0,001	0,000	0,000	0,039	0,076	0,884	100,0	597,1	100,2	1,043 2,995
	90	0,001	0,000	0,000	0,039	0,069	0,890	100,0	591,3	100,0	1,054 3,000

Tabela 4.16 – Propriedades críticas de misturas pseudo-quaternárias calculadas utilizando frações molares de Olivares-Carrillo *et al.* (2014) em RAO = 33.

		Olivares-Carrillo <i>et al.</i> (2014)						Calculado				
		Fração Molar [-]						Propriedades Críticas		Propriedades Reduzidas		
	Tempo [min]	MG	DG	TG	Gli	Éster	MtOH	Y [%]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_r$ [-]	$P_r$ [-]
$T = 523\text{ K}$ $P = 100\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,029	0,000	0,000	0,971	0,0	584,2	130,5	0,895	0,767
	15	0,000	0,005	0,023	0,001	0,005	0,966	23,1	581,9	126,3	0,899	0,791
	30	0,002	0,007	0,019	0,001	0,009	0,963	35,1	582,2	125,0	0,898	0,800
	45	0,003	0,008	0,018	0,000	0,011	0,961	38,2	584,3	125,6	0,895	0,796
	60	0,004	0,009	0,015	0,001	0,016	0,956	48,4	583,9	123,3	0,896	0,811
	75	0,007	0,009	0,008	0,005	0,031	0,941	72,7	585,7	117,1	0,893	0,854
	90	0,008	0,008	0,006	0,007	0,038	0,934	81,4	587,3	114,4	0,891	0,874
$T = 548\text{ K}$ $P = 160\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,029	0,000	0,000	0,971	0,0	584,2	130,5	0,938	1,226
	15	0,001	0,006	0,019	0,001	0,010	0,962	33,7	582,6	124,9	0,941	1,281
	30	0,005	0,009	0,011	0,004	0,026	0,946	62,9	586,0	120,0	0,935	1,334
	45	0,007	0,008	0,008	0,005	0,032	0,939	72,6	587,0	117,3	0,934	1,364
	60	0,009	0,007	0,005	0,008	0,041	0,931	84,0	587,3	113,1	0,933	1,415
	75	0,010	0,006	0,003	0,011	0,050	0,922	91,4	589,1	109,7	0,930	1,458
	90	0,010	0,010	0,002	0,012	0,058	0,913	94,2	603,8	111,8	0,908	1,431
$T = 573\text{ K}$ $P = 230\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,029	0,000	0,000	0,971	0,0	584,2	130,5	0,981	1,763
	15	0,004	0,008	0,015	0,002	0,017	0,954	50,4	584,3	122,8	0,981	1,872
	30	0,008	0,007	0,005	0,008	0,040	0,932	83,8	585,9	112,9	0,978	2,037
	45	0,009	0,005	0,002	0,012	0,048	0,923	92,8	585,6	108,4	0,979	2,123
	60	0,010	0,003	0,001	0,014	0,053	0,918	95,9	586,4	106,2	0,977	2,166
	75	0,008	0,002	0,001	0,018	0,070	0,902	97,7	595,4	103,8	0,962	2,216
	90	0,007	0,002	0,001	0,020	0,066	0,905	97,5	591,8	103,5	0,968	2,222
$T = 598\text{ K}$ $P = 300\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,029	0,000	0,000	0,971	0,0	584,2	130,5	1,024	2,300
	15	0,007	0,007	0,006	0,008	0,043	0,929	78,9	590,9	114,7	1,012	2,615
	30	0,008	0,003	0,001	0,018	0,064	0,908	96,8	591,8	104,7	1,010	2,866
	45	0,006	0,001	0,001	0,021	0,068	0,903	97,6	592,7	103,1	1,009	2,909
	60	0,004	0,001	0,001	0,023	0,069	0,903	97,6	591,2	102,4	1,011	2,931
	75	0,003	0,001	0,001	0,024	0,070	0,902	98,0	590,8	101,8	1,012	2,947
	90	0,002	0,001	0,001	0,024	0,075	0,897	97,8	594,8	101,8	1,005	2,946
$T = 623\text{ K}$ $P = 375\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,029	0,000	0,000	0,971	0,0	584,2	130,5	1,067	2,874
	15	0,009	0,003	0,002	0,015	0,052	0,920	95,0	584,9	106,3	1,065	3,527
	30	0,003	0,001	0,001	0,024	0,069	0,902	97,7	590,3	101,7	1,055	3,687
	45	0,002	0,000	0,001	0,026	0,068	0,904	97,6	587,5	101,0	1,061	3,712
	60	0,002	0,000	0,001	0,026	0,063	0,908	97,2	584,5	101,2	1,066	3,707
	75	0,002	0,000	0,001	0,026	0,062	0,909	97,3	583,3	101,1	1,068	3,711
	90	0,002	0,000	0,001	0,026	0,063	0,909	97,2	583,7	101,1	1,067	3,709

Tabela 4.17 – Propriedades críticas de misturas pseudo-quaternárias calculadas utilizando frações molares de Olivares-Carrillo *et al.* (2014) em RAO = 43.

		Olivares-Carrillo <i>et al.</i> (2014)						Calculado				
		Fração Molar [-]						Propriedades Críticas		Propriedades Reduzidas		
	Tempo [min]	MG	DG	TG	Gli	Éster	MtOH	Y [%]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_r$ [-]	$P_r$ [-]
$T = 523\text{ K}$ $P = 120\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,023	0,000	0,000	0,977	0,0	567,6	120,5	0,921	0,995
	15	0,000	0,003	0,018	0,000	0,003	0,975	18,9	566,7	118,5	0,923	1,012
	30	0,001	0,005	0,015	0,001	0,007	0,971	33,0	566,9	117,3	0,922	1,023
	45	0,003	0,007	0,012	0,001	0,012	0,966	48,7	568,5	115,9	0,920	1,035
	60	0,004	0,007	0,010	0,001	0,016	0,962	58,1	568,6	114,6	0,920	1,047
	75	0,005	0,006	0,007	0,004	0,025	0,953	67,5	571,2	112,5	0,916	1,066
	90	0,005	0,007	0,007	0,004	0,025	0,953	71,2	571,3	112,1	0,915	1,070
$T = 548\text{ K}$ $P = 180\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,023	0,000	0,000	0,977	0,0	567,6	120,5	0,966	1,493
	15	0,001	0,005	0,016	0,000	0,006	0,972	30,4	566,8	117,5	0,967	1,532
	30	0,004	0,007	0,010	0,001	0,015	0,963	56,5	568,8	115,0	0,964	1,566
	45	0,007	0,006	0,005	0,003	0,025	0,953	76,6	569,7	111,0	0,962	1,622
	60	0,008	0,006	0,004	0,005	0,029	0,949	83,7	569,7	108,9	0,962	1,653
	75	0,008	0,005	0,003	0,007	0,039	0,939	89,1	574,3	107,2	0,954	1,679
	90	0,008	0,003	0,001	0,010	0,043	0,935	94,3	574,0	104,8	0,955	1,717
$T = 573\text{ K}$ $P = 260\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,023	0,000	0,000	0,977	0,0	567,6	120,5	1,010	2,157
	15	0,003	0,006	0,011	0,001	0,015	0,964	50,0	569,0	115,6	1,007	2,250
	30	0,007	0,005	0,003	0,008	0,034	0,944	87,2	570,4	107,0	1,005	2,429
	45	0,007	0,002	0,001	0,012	0,043	0,935	96,0	571,4	103,0	1,003	2,524
	60	0,007	0,001	0,001	0,014	0,047	0,931	97,4	572,0	101,7	1,002	2,557
	75	0,005	0,001	0,001	0,015	0,049	0,929	97,7	572,9	101,3	1,000	2,566
	90	0,005	0,001	0,001	0,016	0,051	0,927	97,5	573,7	101,2	0,999	2,570
$T = 598\text{ K}$ $P = 350\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,023	0,000	0,000	0,977	0,0	567,6	120,5	1,054	2,904
	15	0,006	0,006	0,005	0,006	0,029	0,949	79,4	570,2	109,4	1,049	3,199
	30	0,007	0,002	0,001	0,013	0,051	0,927	97,0	575,7	102,5	1,039	3,415
	45	0,004	0,001	0,001	0,017	0,052	0,926	97,7	573,0	100,5	1,044	3,484
	60	0,002	0,001	0,001	0,019	0,055	0,923	97,8	574,5	100,2	1,041	3,494
	75	0,002	0,001	0,001	0,019	0,054	0,924	98,1	573,7	99,8	1,042	3,507
	90	0,002	0,001	0,001	0,019	0,054	0,925	97,9	572,6	99,6	1,044	3,513
$T = 623\text{ K}$ $P = 430\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,023	0,000	0,000	0,978	0,0	567,6	120,5	1,098	3,567
	15	0,006	0,002	0,001	0,014	0,045	0,933	96,7	571,2	101,9	1,091	4,218
	30	0,002	0,000	0,001	0,020	0,050	0,928	97,4	569,0	99,1	1,095	4,340
	45	0,001	0,000	0,001	0,020	0,047	0,931	97,6	566,5	98,6	1,100	4,363
	60	0,001	0,000	0,001	0,020	0,044	0,934	97,6	564,0	98,2	1,105	4,381
	75	0,001	0,000	0,001	0,020	0,048	0,930	97,7	567,2	98,6	1,098	4,361
	90	0,001	0,000	0,001	0,020	0,046	0,932	97,5	565,1	98,3	1,102	4,376

Tabela 4.18 – Propriedades críticas de misturas pseudo-quaternárias calculadas utilizando frações molares de Olivares-Carrillo *et al.* (2014) em RAO = 53.

		Olivares-Carrillo <i>et al.</i> (2014)						Calculado				
		Frações Molares [-]						Propriedades Críticas		Propriedades Reduzidas		
	Tempo [min]	MG	DG	TG	Gli	Éster	MtOH	Y [%]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_r$ [-]	$P_r$ [-]
$T = 523\text{ K}$ $P = 105\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,982	0,0	557,8	114,2	0,938	0,920
	15	0,001	0,003	0,013	0,001	0,006	0,976	27,5	557,1	111,3	0,939	0,944
	30	0,001	0,004	0,010	0,002	0,012	0,970	45,7	558,8	109,9	0,936	0,956
	45	0,002	0,006	0,008	0,002	0,015	0,967	55,6	560,2	109,4	0,934	0,960
	60	0,003	0,006	0,006	0,003	0,020	0,962	68,3	561,8	108,2	0,931	0,970
	75	0,004	0,007	0,003	0,005	0,025	0,957	83,6	561,4	105,5	0,932	0,995
	90	0,004	0,007	0,002	0,005	0,028	0,954	87,7	562,3	105,0	0,930	1,000
$T = 548\text{ K}$ $P = 145\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,982	0,0	557,8	114,2	0,982	1,270
	15	0,001	0,005	0,010	0,002	0,011	0,971	46,0	558,4	110,0	0,981	1,319
	30	0,002	0,006	0,007	0,003	0,018	0,964	64,1	560,5	108,4	0,978	1,337
	45	0,004	0,007	0,004	0,003	0,024	0,958	77,6	562,9	107,3	0,974	1,351
	60	0,004	0,006	0,002	0,005	0,028	0,954	88,1	562,9	105,0	0,974	1,380
	75	0,006	0,005	0,001	0,006	0,035	0,947	94,3	564,8	103,5	0,970	1,401
	90	0,005	0,005	0,001	0,008	0,037	0,945	95,4	565,1	102,6	0,970	1,413
$T = 573\text{ K}$ $P = 205\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,982	0,0	557,8	114,2	1,027	1,796
	15	0,002	0,007	0,007	0,002	0,015	0,967	63,1	559,3	108,4	1,025	1,891
	30	0,004	0,006	0,004	0,004	0,024	0,958	77,0	561,6	106,4	1,020	1,927
	45	0,005	0,005	0,002	0,006	0,034	0,949	89,1	566,0	104,9	1,012	1,954
	60	0,005	0,004	0,001	0,008	0,038	0,944	94,7	565,4	102,6	1,013	1,998
	75	0,005	0,003	0,000	0,011	0,042	0,940	98,4	565,9	100,7	1,013	2,037
	90	0,004	0,002	0,000	0,012	0,044	0,938	98,9	565,8	99,9	1,013	2,052
$T = 598\text{ K}$ $P = 275\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,982	0,0	557,8	114,2	1,072	2,409
	15	0,004	0,006	0,003	0,006	0,027	0,942	86,2	562,0	105,1	1,064	2,618
	30	0,004	0,002	0,001	0,011	0,043	0,939	97,5	565,7	100,4	1,057	2,740
	45	0,003	0,001	0,000	0,014	0,046	0,937	99,8	565,2	98,8	1,058	2,783
	60	0,002	0,001	0,000	0,015	0,045	0,937	100,0	563,5	97,7	1,061	2,816
	75	0,002	0,001	0,000	0,016	0,045	0,937	100,0	562,7	97,3	1,063	2,826
	90	0,001	0,000	0,000	0,016	0,037	0,945	100,0	554,5	95,4	1,079	2,883
$T = 623\text{ K}$ $P = 345\text{ bar}$	0	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,982	0,0	557,8	114,2	1,117	3,022
	15	0,004	0,002	0,000	0,012	0,037	0,945	98,1	560,0	99,3	1,112	3,475
	30	0,001	0,000	0,000	0,016	0,044	0,938	100,0	561,3	96,9	1,110	3,562
	45	0,001	0,000	0,000	0,017	0,043	0,939	100,0	559,5	96,2	1,114	3,588
	60	0,001	0,000	0,000	0,017	0,042	0,940	100,0	557,8	95,7	1,117	3,606
	75	0,000	0,000	0,000	0,018	0,042	0,941	100,0	557,5	95,5	1,118	3,612
	90	0,000	0,000	0,000	0,018	0,038	0,944	100,0	554,3	94,9	1,124	3,636

De acordo com as Tabelas 4.14 – 4.18, nota-se que, em geral, altos rendimentos são obtidos mesmo quando a temperatura reduzida se encontra abaixo de 1,0 (aproximadamente 0,9) e a pressão reduzida é maior que 1,0. Com exceção de determinadas condições que garantem altos rendimentos mesmo com  $P_r < 1$  (por exemplo em RAO = 23,  $T = 548$  K,  $P = 90$  bar e tempo de 90 minutos), a pressão geralmente é um fator decisivo e deve ser maior que a  $P_c$  da mistura, comportamento inverso ao de  $T_c$ . Esta constatação foi comprovada experimentalmente por Hegel *et al.* (2007) em seu estudo que avaliou visivelmente a transesterificação de óleo de soja com metanol e propano através de uma célula de equilíbrio. Os autores notaram que altos rendimentos foram obtidos mesmo quando a reação foi realizada em condições subcríticas ( $T_r$  ou  $P_r$  abaixo de 1,0) devido à sua ocorrência na chamada “fase supercrítica leve”, onde mono e di são parcialmente solúveis e metanol está presente em alta concentração. Em contrapartida, Glišić e Skala (2010) estudaram experimentalmente o ELV da transesterificação em condições subcríticas (423 K e 11 bar e 483 K e 45 bar) e RAO de 40:1, além de terem realizado a modelagem das misturas em condições supercríticas, tendo sido notado que a reação ocorre principalmente na fase rica em óleo, resultado distinto ao obtido por Hegel *et al.* (2007). Segundo Glišić e Skala (2010), o trabalho de Hegel *et al.* (2007) desconsiderou que componentes intermediários de mono e diglicerídeos, além de triglicerídeos presentes na “fase supercrítica leve” representam apenas uma pequena parte da quantidade total presente no reator e que a complexidade das reações consecutivas e reversíveis deveriam ter sido mais exploradas em seu trabalho.

Apesar das divergências dos resultados de Hegel *et al.* (2007) e Glišić e Skala (2010) em relação à fase em que ocorre a reação, os valores de  $T_r$  e  $P_r$  obtidos na presente dissertação utilizando frações molares de Olivares-Carrillo *et al.* (2014) e os altos rendimentos indicam que a reação não precisa, necessariamente, estar em condição supercrítica, como reportado por Hegel *et al.* (2007).

#### 4.3.5. Misturas pseudo-quinárias

A fim de dar continuidade ao estudo de ELV das misturas presentes na transesterificação não catalítica, a adição de determinados co-solventes foi avaliada nesta Seção, na qual foram calculadas  $T_c$  e  $P_c$  de misturas pseudo-quinárias formadas por óleos + álcool + co-solventes + ésteres + glicerol para a análise de suas propriedades reduzidas.

Foram testados CO<sub>2</sub> e propano e as frações molares das misturas avaliadas foram obtidas através de balanços molares em conjunto com a Equação (3.12) e dados experimentais de rendimento (*Y*), RAO e RCA reportados por Cao *et al.* (2005), Han *et al.* (2005), Hegel *et al.* (2007) e Tsai *et al.* (2013).

#### **4.3.5.1. Uso de frações molares de Hegel *et al.* (2007): Comparação de dados experimentais com resultados calculados neste trabalho**

Hegel *et al.* (2007) observaram diretamente a transição de fases da transesterificação e determinaram temperaturas críticas das misturas em duas diferentes composições, além dos respectivos rendimentos que foram utilizados na presente dissertação para cálculo das frações molares das misturas pseudo-quinárias e consequente cálculo de  $T_c$  para se comparar com os dados experimentais dos autores. Os resultados estão presentes na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Temperaturas e pressões críticas obtidas utilizando frações molares experimentais de Hegel *et al.* (2007) e desvio entre resultados experimentais e calculados neste trabalho.

Hegel <i>et al.</i> (2007)						Este trabalho		
TG	Fração molar e Temperatura de Transição*					$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	Desvio em $T_c$ [%]
	Metanol	Propano	Éster	Glicerol	$T_c^*$ [K]			
0,000	0,813	0,135	0,038	0,013	543,1	542,9	97,3	0,04
0,000	0,713	0,244	0,032	0,011	516,0	527,8	98,0	2,28

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.19, verifica-se que o método aqui utilizado para cálculo de propriedades críticas também se mostra eficiente para misturas pseudo-quinárias, visto que foram gerados desvios médios de 0,04 e 2,28% em  $T_c$  em relação aos dados experimentais de Hegel *et al.* (2007). Em relação aos desvios das pressões críticas calculadas, nada pode ser concluído devido à inexistência destes dados experimentais, uma vez que os autores não a mediram. Considerando a precisão dos resultados apresentados, frações molares de outros autores foram utilizadas para novos cálculos de temperaturas e pressões críticas e reduzidas.

#### 4.3.5.2. Uso das frações molares de Cao *et al.* (2005)

Cao *et al.* (2005) avaliaram, em reator batelada, a adição de propano na transesterificação de óleo de soja com metanol em diversas condições e determinaram as condições que garantem maior rendimento em menor tempo de reação. Foi verificado que a adição do co-solvente é de fato capaz de aumentar a solubilidade da mistura entre álcool/óleo e que a condição “ótima” de operação é RAO = 24, RCA = 0,05,  $T = 553\text{ K}$  e  $P = 128\text{ bar}$  em 10 minutos, a qual garante rendimento de 98%, segundo os autores por sua ocorrência em condição supercrítica. Utilizando dados de rendimentos reportados pelos autores a  $T = 553\text{ K}$ ,  $RCA = 0,05$ , 10 minutos e várias condições de  $P$  e RAO, frações molares foram também determinadas para cálculo de  $T_c$  e  $P_c$  e consequente avaliação de  $T_r$  e  $P_r$ . A Tabela 4.20 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.20 - Temperaturas e pressões críticas e reduzidas obtidas utilizando frações molares de Cao *et al.* (2005) em diferentes RAO, 10 minutos de reação,  $RCA = 0,05$  e  $T = 553\text{ K}$ .

$P$ [bar]	RAO	$Y$ [%]	Cao <i>et al.</i> (2005)					Este trabalho			
			Fração molar calculada pelo balanço [-]					Propriedades Críticas		Propriedades Reduzidas	
			TG	Metanol	Propano	Éster	Glicerol	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_r$ [-]	$P_r$ [-]
76	6	50,3	0,068	0,615	0,041	0,207	0,069	771,1	85,8	0,717	0,885
87	9	56,3	0,042	0,699	0,043	0,162	0,054	724,7	96,9	0,763	0,898
95	12	64,0	0,027	0,741	0,044	0,141	0,047	690,6	104,9	0,801	0,906
103	15	74,6	0,015	0,761	0,045	0,134	0,045	665,6	104,0	0,831	0,990
113	18	82,8	0,009	0,779	0,045	0,125	0,042	647,2	103,1	0,854	1,096
122	21	89,4	0,005	0,794	0,046	0,116	0,039	633,0	101,9	0,874	1,197
128	24	98,0	0,001	0,804	0,046	0,112	0,037	622,4	100,3	0,888	1,276
139	27	97,9	0,001	0,820	0,046	0,100	0,033	611,8	100,6	0,904	1,382
149	30	97,8	0,001	0,833	0,046	0,090	0,030	602,8	100,3	0,917	1,486
160	33	98,4	0,000	0,843	0,046	0,083	0,028	595,4	100,2	0,929	1,597
171	36	98,8	0,000	0,852	0,046	0,076	0,026	589,3	101,0	0,938	1,694
185	39	98,8	0,000	0,858	0,047	0,071	0,024	583,2	100,7	0,948	1,838
197	42	98,8	0,000	0,865	0,047	0,066	0,022	578,2	100,3	0,956	1,965

De acordo com a Tabela 4.20, em todas condições utilizadas pelos autores, o sistema não se encontrava de fato em condição supercrítica uma vez que  $T_r$  se encontrava abaixo de 1. Especificamente na condição vista como “ótima”,  $T_r = 0,888$ , consideravelmente inferior ao valor unitário. É então possível concluir que a mistura de reagentes e produtos não precisa estar de fato em condição supercrítica para obtenção de altos rendimentos, assim como Hegel *et al.* (2007) observaram em seu estudo

experimental, desde que a pressão seja suficientemente alta para garantir que  $P_r$  seja maior que 1,0. Considerando que a maior dificuldade da aplicação da condição supercrítica é a obtenção de altos valores de  $T$  e  $P$ , esta constatação indica que gastos energéticos podem ser minimizados para que altos rendimentos sejam alcançados, sendo desnecessário aquecer a 623 K o sistema a RAO = 24, por exemplo.

#### 4.3.5.3. Uso das frações molares de Han *et al.* (2005)

Han *et al.* (2005) realizaram um estudo similar ao de Cao *et al.* (2005), utilizando o mesmo tipo de reator e condições operacionais próximas, mas avaliaram a adição de dióxido de carbono. Os autores verificaram que este também é capaz de aumentar a solubilidade entre a mistura de álcool/óleo e a condição “ótima” verificada foi de RAO = 24, RCA = 0,1,  $T$  = 553 K e  $P$  = 143 bar em 10 minutos, obtendo rendimento de 99%. Dados de rendimento também foram aqui utilizados para determinação das frações molares e cálculo de  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $T_r$  e  $P_r$  das misturas pseudo-quinárias, presentes na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Temperaturas e pressões críticas e reduzidas obtidas utilizando frações molares de Han *et al.* (2005) em diferentes RAO, 10 minutos de reação, RCA = 0,1 e  $T$  = 553 K.

$P$ [bar]	RAO	$Y$ [%]	Han <i>et al.</i> (2005)					Este trabalho			
			Fração molar calculada pelo balanço [-]					Propriedades Críticas		Propriedades Reduzidas	
			TG	Metanol	$\text{CO}_2$	Éster	Glicerol	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_r$ [-]	$P_r$ [-]
83	6	38,2	0,081	0,639	0,079	0,151	0,050	779,0	100,1	0,710	0,829
89	9	48,2	0,048	0,692	0,083	0,133	0,044	725,4	115,0	0,762	0,774
100	12	60,4	0,028	0,717	0,085	0,128	0,043	688,9	116,8	0,803	0,856
111	15	75,7	0,014	0,727	0,086	0,130	0,043	663,9	116,8	0,833	0,950
121	18	83,7	0,008	0,744	0,087	0,121	0,040	645,0	111,5	0,857	1,085
131	21	90,8	0,004	0,758	0,087	0,113	0,038	630,8	110,3	0,877	1,188
143	24	99	0,000	0,768	0,088	0,108	0,036	619,8	107,7	0,892	1,327
154	27	99	0,000	0,783	0,088	0,097	0,032	609,6	109,3	0,907	1,409
167	30	99,6	0,000	0,795	0,088	0,088	0,029	600,6	109,8	0,921	1,521
181	33	99,4	0,000	0,804	0,089	0,080	0,027	592,8	110,3	0,933	1,641
191	36	100	0,000	0,812	0,089	0,074	0,025	586,5	110,0	0,943	1,736
201	39	100	0,000	0,820	0,089	0,068	0,023	580,7	109,8	0,952	1,830
215	42	100	0,000	0,826	0,089	0,064	0,021	575,6	109,5	0,961	1,964

Assim como mostrado na Tabela 4.20, as condições reportadas como “ótimas” por Han *et al.* (2005) não garantem o estado supercrítico da mistura envolvida, uma vez que  $T_r = 0,89$  e  $P_r = 1,33$ , o que corrobora com as conclusões de Hegel *et al.* (2007). Através destes resultados, verifica-se novamente a possibilidade de alcance de altos rendimentos (99%) quando a temperatura operacional é consideravelmente menor que a temperatura crítica da mistura e  $P_r$  é maior que 1,0, resultado de acordo com aqueles obtidos anteriormente.

#### 4.3.5.4. Uso das frações molares de Tsai *et al.* (2013)

Tsai *et al.* (2013) avaliaram em um reator tubular a produção de biodiesel através da transesterificação de óleo de girassol com metanol em condições supercríticas e testaram a habilidade do CO<sub>2</sub> adicionado aumentar o rendimento de ésteres. Os experimentos foram realizados em 68 minutos, temperaturas de 553,2 – 593,2 K, pressões de até 250 bar em RAO = 25 e RCA = 0,1. Segundo os autores, a adição do co-solvente é insignificante para aumento do rendimento, o que provavelmente se deve pela diluição da concentração que é causada à medida que se aumenta a RCA, fazendo com que os choques efetivos entre moléculas de álcool e óleo sejam comprometidos. Através dos dados de rendimentos reportados pelos autores, as frações molares experimentais foram determinadas e  $T_c$  e  $P_c$  foram calculadas para relacionar as propriedades críticas com os baixos rendimentos obtidos. Os resultados estão presentes na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 – Temperaturas e pressões críticas e reduzidas obtidas utilizando frações molares de Tsai *et al.* (2013) em diferentes tempos, RAO 25, RCA 0,1, 100 bar e 553,2, 573,2 e 593,2 K.

$T$ [K]	Tempo [min]	$Y$ [%]	Tsai <i>et al.</i> (2013)					Este trabalho			
			Fração molar calculada pelo balanço [-]					$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_r$ [-]	$P_r$ [-]
			TG	Metanol	CO <sub>2</sub>	Éster	Glicerol				
553,2	0	0	0,035	0,877	0,088	0,000	0,000	597,9	169,4	0,925	0,590
	23	36,0	0,023	0,838	0,088	0,038	0,013	605,0	139,0	0,914	0,719
	30	43,0	0,020	0,832	0,088	0,045	0,015	606,4	136,0	0,912	0,735
	42	49,0	0,018	0,825	0,088	0,052	0,017	607,5	133,4	0,911	0,750
	56	53,0	0,017	0,820	0,088	0,056	0,019	608,4	131,5	0,909	0,760
	68	55,0	0,016	0,819	0,088	0,058	0,019	608,8	130,6	0,909	0,766
573,2	0	0	0,035	0,877	0,088	0,000	0,000	597,9	169,4	0,959	0,590
	23	49,0	0,018	0,825	0,088	0,052	0,017	607,5	133,4	0,944	0,750
	30	54,0	0,016	0,820	0,088	0,057	0,019	608,6	131,1	0,942	0,763

Continuação da Tabela 4.22.

T [K]	Tempo [min]	Y [%]	Tsai <i>et al.</i> (2013)					Este trabalho			
			Fração molar calculada pelo balanço [-]					Propriedades Críticas		Propriedades Reduzidas	
			TG	Metanol	CO <sub>2</sub>	Éstes	Glicerol	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>r</sub> [-]	P <sub>r</sub> [-]
573,2	42	60,0	0,014	0,814	0,088	0,063	0,021	609,8	128,4	0,940	0,779
	56	66,0	0,012	0,807	0,088	0,070	0,023	611,0	125,6	0,938	0,796
	68	70,0	0,011	0,802	0,088	0,074	0,025	612,1	123,8	0,936	0,808
593,2	0	0	0,035	0,877	0,088	0,000	0,000	597,9	169,4	0,992	0,590
	9,7	47,0	0,019	0,826	0,088	0,050	0,017	607,1	134,3	0,977	0,745
	17	62,0	0,013	0,812	0,088	0,065	0,022	610,2	127,5	0,972	0,784
	23	70,0	0,011	0,802	0,088	0,074	0,025	612,1	123,8	0,969	0,808
	42	71,0	0,010	0,802	0,088	0,075	0,025	612,2	123,3	0,969	0,811
	56	71,0	0,010	0,802	0,088	0,075	0,025	612,2	123,3	0,969	0,811
	68	71,0	0,010	0,802	0,088	0,075	0,025	612,2	123,3	0,969	0,811

Analisando os dados da Tabela 4.22, nota-se que de forma oposta aos outros autores aqui apresentados anteriormente, Tsai *et al.* (2013) obtiveram baixos rendimentos em seu estudo de transesterificação em condição supercrítica e os autores concluíram que a adição do co-solvente é insignificante para o aprimoramento do rendimento. Contudo, verifica-se que apesar de  $T_r$  se encontrar acima de 0,90 em todas condições testadas,  $P_r$  é suficientemente baixo ao ponto de impossibilitar que altos rendimentos sejam obtidos mesmo com adição de CO<sub>2</sub>, visto que nas condições testadas a mistura não se encontrava sequer próxima do estado supercrítico, ocorrendo assim grande limitação de transferência de massa devido à ausência de catalisadores na reação.

Desta forma, os resultados aqui apresentados confirmam que a pressão é decisiva na reação e sugerem que para um tempo de 68 minutos, os autores deveriam ter trabalhado com pressões de pelo menos 130 bar para 553,2 K e 124 bar para 573,2 e 593,2 K para que seus resultados estivessem de acordo com outros trabalhos da literatura que garantem a eficiência da adição de co-solventes. Vale ressaltar que em estudos de transesterificação não-catalítica, é fundamental avaliar não apenas a quantidade de co-solvente adicionado, mas também as propriedades reduzidas e trabalhar em uma faixa de  $T_r$  entre 0,88 – 0,95 e  $P_r$  entre 1,2 – 1,5 para obtenção de resultados satisfatórios.

Além de Tsai *et al.* (2013), outros autores avaliaram a adição de co-solventes e verificaram sua inviabilidade por estes serem incapazes de aprimorar o rendimento. Imahara *et al.* (2009) testaram o hexano e obtiveram máximos rendimentos de 84,8, 42,9

e 13,7% a temperaturas de 543, 583 e 623 K, respectivamente, e verificaram que apesar de hexano ser solúvel em triglicerídeos, não houve incremento do rendimento com sua adição, possivelmente devido à diluição dos reagentes, a qual é mais significativa em altas temperaturas. Além disso, os autores sugeriram que a adição de hexano pode ter efeito negativo na transesterificação apenas quando a pressão reacional for constante. Em seu trabalho, foi testado também a adição de CO<sub>2</sub> e como ocorrido com hexano, não foi possível obter aumento do rendimento. Segundo Imahara *et al.* (2009), pode ter ocorrido novamente a diluição dos reagentes e comprometimento dos choques efetivos entre moléculas dos reagentes, apesar de se esperar que o CO<sub>2</sub> aumente a pressão do sistema ocasionando aumento da densidade do metanol, o que favoreceria a reação.

Bertoldi *et al.* (2009) avaliaram a adição de CO<sub>2</sub> na transesterificação com etanol supercrítico em um reator tubular e concluíram que seu efeito no rendimento também é negativo, utilizando-se condições de temperatura de 573 K, pressões de 200 bar, RAO de 40, razão co-solvente/óleo de 0:1 a 0,5:1 e obtido rendimento de aproximadamente 36% com e sem o co-solvente. Os autores justificaram o ocorrido pelo possível arraste de uma quantidade do álcool da fase rica em óleo, causando assim a ocorrência de duas fases, o que reduz o contato entre os reagentes e compromete o rendimento.

Silva *et al.* (2010) também testaram a adição de CO<sub>2</sub> em um reator tubular com micro diâmetro mantendo a temperatura em 573 K e pressão de 200 bar em RAO de 10, 20 e 40 e RCA de 0,1 e 0,2 com tempos de residência de 20 e 35 minutos. Feita a análise estatística dos dados, os autores verificaram que a adição de CO<sub>2</sub> no processo não é significativa no incremento do rendimento, assim como a interação da variável RCA com as outras avaliadas.

De acordo com os resultados controversos apresentados acima, verifica-se que os estudos que avaliam a transesterificação em condições supercríticas com co-solventes são bastante complexos e seu sucesso está intrinsecamente relacionado com as variáveis envolvidas. Além disso, a partir dos resultados obtidos na presente dissertação é possível notar a necessidade de se estudar de forma profunda o equilíbrio de fases das misturas envolvidas para garantir que reagentes e produtos estejam de fato em condição supercrítica, visto que a alimentação de álcool nesta condição não garante sua continuidade do começo ao fim da reação. Em virtude do exposto, estudos experimentais que determinem as propriedades críticas dos sistemas presentes na produção de biodiesel

devem ser intensificados e considerar a possibilidade da temperatura operacional não ser maior que a temperatura crítica da mistura desde que a pressão seja ligeiramente maior que a pressão crítica para se obter rendimentos suficientemente altos, uma vez que foi aqui mostrada a relação entre as propriedades reduzidas e o rendimento de ésteres.

#### **4.4. Avaliação do parâmetro de interação binária $K_{ij}$ de misturas envolvidas na produção de biodiesel a altas pressões**

Como já mostrado anteriormente, estão presentes na literatura vários trabalhos que modelam o ELV de misturas envolvidas na produção de biodiesel, e geralmente são avaliadas as equações de estado, regras de mistura, diferentes faixas de  $T$  e  $P$  e o parâmetro de interação binária  $K_{ij}$ . Em relação a este último parâmetro, diversos autores o determinaram para algumas misturas e verificaram sua importância para uma predição satisfatória do equilíbrio de fases utilizando equações de estado (INOMATA *et al.*, 1989; TANG *et al.*, 2006; FANG *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2010). Contudo, há uma lacuna para trabalhos que tratem o assunto de forma mais abrangente e avaliem um maior número de sistemas possíveis, visto que a transesterificação com adição de co-solventes trata-se de uma reação com no mínimo 7 componentes considerando os intermediários.

Em virtude do exposto, foram calculados os parâmetros de interação binária ( $K_{ij}$ ) de diversas misturas em várias condições de  $T$  e  $P$  através de regressões com dados experimentais da literatura (Tabela 3.2), com o objetivo de se criar uma espécie de banco de dados deste parâmetro que pode ser utilizado em futuros trabalhos de modelagem do ELV das misturas.

Em seguida, foram obtidas correlações de  $K_{ij}$  em função da temperatura do sistema ( $T$ ) e propriedades críticas das substâncias puras presentes nas misturas através do software *Statistica®* 7 via método quasi-Newton e a eficiência das correlações foi avaliada pelo coeficiente de correlação ( $R^2$ ) gerado em cada nova avaliação do ELV com o  $K_{ij}$  proveniente das correlações.

As Tabelas a seguir (4.24 – 4.27) contém os valores de DMR em  $y$  e  $P$  gerados considerando  $K_{ij} = 0$ , além dos valores de  $K_{ij}$  obtidos pela regressão com dados experimentais e obtidos pelas correlações (Tabela 4.28), seguidos pelos respectivos DMR em  $y$  e  $P$  referentes a cada parâmetro binário. Nas Tabelas 4.24 – 4.27 estão presentes também os valores da  $F_{obj}$  e  $\Delta F_{obj}$  que avaliam a eficácia dos parâmetros no ELV. As

referências das Tabelas a seguir relacionadas a cada mistura avaliada (Ref. Mistura) estão presentes na Tabela 3.2, na Seção de Metodologia.

Tabela 4.24 -  $K_{ij}$  estimado por regressão com dados experimentais e pela correlação, DMR em relação a  $y$  e  $P$ ,  $Fobj$ , e  $\Delta Fobj$  para misturas de CO<sub>2</sub> (1) + éster/ TG (2).

Ref. Mistura	$N_p$	$T$ [K]	$K_{ij} = 0$				Otimização						Correlação					
			DMR [%]				DMR [%]						DMR [%]					
			$y$	$P$	$Fobj$	$K_{ij}$	$y$	$P$	$Fobj$	$\Delta Fobj$	$K_{ij}$	$y$	$P$	$Fobj$	$\Delta Fobj$			
1	5	313,15	0,2	15,8	8,0	0,055	0,1	2,9	1,5	-81,5	0,057	0,8	2,3	1,6	-80,1			
	4	323,15	0,5	21,2	10,9	0,060	0,7	2,3	1,5	-86,5	0,061	0,8	2,4	1,6	-85,2			
	4	333,15	0,3	34,8	17,6	0,077	0,9	4,9	2,9	-83,7	0,064	0,2	12,8	6,5	-62,9			
2	3	313,15	1,3	26,7	14,0	0,059	1,2	2,7	1,9	-86,1	0,060	1,3	2,8	2,0	-85,5			
	4	323,15	0,7	28,2	14,4	0,062	0,7	1,1	0,9	-93,9	0,063	0,8	1,3	1,1	-92,6			
	3	333,15	0,6	32,0	16,3	0,066	0,9	1,1	1,0	-93,9	0,067	1,0	1,2	1,1	-93,3			
3	3	343,15	0,8	31,7	16,2	0,068	0,9	1,1	1,0	-93,8	0,070	1,0	2,1	1,6	-90,4			
	5	313,15	0,9	34,8	17,8	0,059	0,7	5,7	3,2	-82,1	0,061	-	-	-	-			
	6	323,10	1,0	34,8	17,9	0,061	0,7	3,7	2,2	-87,6	0,064	0,8	9,5	5,2	-71,1			
4	2	333,15	0,2	33,6	16,9	0,073	0,3	3,3	1,8	-89,3	0,068	0,2	4,9	2,6	-84,9			
	5	343,15	0,5	37,7	19,1	0,071	0,6	2,7	1,7	-91,2	0,071	0,6	2,7	1,7	-91,2			
	6	313,15	1,0	22,8	11,9	0,041	0,8	5,5	3,2	-73,4	0,041	0,8	5,5	3,2	-73,4			
5	7	333,15	0,7	27,6	14,1	0,046	0,5	9,3	4,9	-65,5	0,048	0,5	10,7	5,6	-60,5			
	6	313,15	1,0	23,7	12,3	0,041	0,7	3,5	2,1	-83,0	0,039	0,7	5,1	2,9	-76,6			
	7	333,15	0,7	21,3	11,0	0,044	0,5	11,8	6,2	-43,8	0,045	0,5	12,6	6,6	-40,3			
6	7	313,15	0,5	22,6	11,5	0,041	0,1	9,9	5,0	-56,5	0,039	0,1	7,3	3,7	-68,0			
	13	323,15	0,1	23,7	11,9	0,042	0,2	7,8	4,0	-66,4	0,043	0,3	8,3	4,3	-64,1			
	16	333,15	0,4	22,4	11,4	0,041	0,2	8,3	4,3	-62,3	0,046	0,1	11,5	5,8	-39,9			
7	9	313,00	0,4	24,7	12,5	0,043	0,1	5,0	2,5	-80,0	0,038	0,2	10,1	5,2	-58,8			
	9	323,00	0,3	23,0	11,6	0,044	0,0	12,3	6,2	-46,5	0,042	0,1	13,1	6,6	-43,4			
	11	333,00	0,3	23,6	11,9	0,044	0,0	18,7	9,3	-21,8	0,045	0,0	18,9	9,5	-2,6			
8	8	308,15	0,0	20,2	10,1	0,048	0,0	1,2	0,6	-94,1	0,044	0,0	1,8	0,9	-90,9			
	8	318,15	0,0	19,5	9,7	0,046	0,0	1,3	0,7	-93,1	0,048	0,0	1,5	0,8	-95,9			
	9	328,15	0,0	18,8	9,4	0,045	0,0	1,2	0,6	-93,3	0,051	0,0	3,3	1,6	-82,5			
9	4	333	9,9	6,8	8,3	-0,055	9,9	1,0	5,5	-12,0	-0,073	9,9	2,0	6,0	-11,8			
	5	353	22,6	1,0	11,8	-0,019	22,6	0,2	11,4	-3,4	-0,002	22,6	0,9	11,8	-0,0			
10	5	333	18,0	6,1	12,0	-0,068	18,0	1,2	9,6	-20,0	-0,051	18,0	2,4	10,2	-15,0			
	4	353	14,0	15,2	14,6	-0,100	14,0	8,4	11,2	-23,3	-0,095	14,0	8,6	11,3	-22,6			

Segundo os resultados da Tabela 4.24, misturas envolvendo CO<sub>2</sub> + ésteres são qualitativamente modeladas através de PR-EOS + vdW, além de ser possível notar que o ajuste do parâmetro  $K_{ij}$  altera significativamente o resultado do ELV. Para a maioria das misturas, os desvios foram drasticamente reduzidos quando utilizados os parâmetros provenientes das regressões e das correlações, as quais funcionam como uma boa alternativa para o ajuste do ELV.

Em relação aos sistemas de CO<sub>2</sub> + triglicerídeos, apesar dos bons ajustes, estas misturas se tratam de sistemas bastante controversos visto que há grandes desvios experimentais nos trabalhos de diferentes autores na literatura. Além disso, poucos dados experimentais são encontrados.

Tabela 4.25 - Parâmetro  $K_{ij}$  estimado por regressão com dados experimentais e pela correlação, DMR em relação a  $y$  e  $P$ ,  $F_{obj}$ , e  $\Delta F_{obj}$  para misturas de CO<sub>2</sub> (1) + ácido graxo/ álcool (2).

Ref. Mistura	<i>N<sub>p</sub></i>	T [K]	$K_{ij} = 0$			Otimização						Correlação					
			DMR [%]			$K_{ij}$	DMR [%]			$\Delta F_{obj}$	$K_{ij}$	DMR [%]			$y$	$P$	$F_{obj}$
			<i>y</i>	<i>P</i>	$F_{obj}$		<i>y</i>	<i>P</i>	$F_{obj}$			<i>y</i>	<i>P</i>	$F_{obj}$			
11	5	373,2	0,1	20,2	10,1	0,054	0,1	5,4	2,7	-72,9	0,053	0,1	5,4	2,8	-72,7		
	5	423,2	0,1	9,4	4,8	0,035	0,1	1,3	0,7	-85,0	0,049	0,1	4,1	2,1	-55,9		
	5	473,2	0,0	10,9	5,5	0,049	0,0	2,0	1,0	-81,7	0,044	0,0	2,1	1,1	-80,2		
12	5	373,2	0,0	15,5	7,7	0,052	0,0	3,0	1,5	-80,9	0,052	0,0	3,0	1,5	-80,9		
	5	423,2	0,0	14,2	7,1	0,053	0,0	2,4	1,2	-82,9	0,047	0,0	2,9	1,5	-79,4		
	5	473,2	0,0	7,3	3,7	0,037	0,0	1,7	0,9	-76,1	0,043	0,0	6,0	1,0	-72,7		
16	5	373,2	0,0	16,2	8,1	0,046	0,0	5,3	2,7	-67,3	0,048	0,0	5,4	2,7	-66,6		
	5	423,2	0,1	9,6	4,8	0,037	0,1	3,5	1,8	-62,8	0,043	0,1	4,1	2,1	-56,8		
	5	473,2	0,3	8,5	4,4	0,049	0,3	3,6	1,9	-56,2	0,039	0,3	3,9	2,1	-52,3		
17	6	313,2	0,9	62,3	31,6	0,073	0,6	14,1	7,3	-76,8	0,070	0,6	24,4	12,5	-60,4		
	6	333,2	0,8	48,4	24,6	0,080	0,5	10,4	5,4	-77,9	0,069	0,6	25,5	13,0	-47,0		
18	8	314,1	0,1	54,9	27,5	0,077	0,1	7,7	3,9	-85,8	0,078	0,1	9,4	4,7	-82,8		
18	6	313,2	0,9	54,2	27,5	0,070	0,5	11,3	5,9	-78,7	0,078	-	-	-	-	-	
	6	333,2	0,8	42,7	21,8	0,076	0,5	20,4	10,4	-52,0	0,076	0,5	20,4	10,4	-52,0		
20	12	313,15	2,0	16,2	9,1	0,062	1,5	5,6	3,5	-61,1	0,056	-	-	-	-	-	
	11	320,15	3,0	20,0	11,5	0,062	2,5	5,5	4,0	-64,9	0,060	2,5	5,7	4,1	-64,3		
	12	330,00	5,3	23,3	14,3	0,069	4,1	4,5	4,3	-69,9	0,066	4,2	4,8	4,5	-68,5		
	12	335,65	6,7	24,7	15,7	0,068	4,3	5,0	4,7	-70,3	0,070	1,6	4,2	2,9	-81,5		
	14	342,80	7,8	24,5	16,1	0,066	3,8	5,2	4,5	-72,0	0,074	1,0	2,2	1,6	-90,1		

Continuação da Tabela 4.25.

	Np	T [K]	$K_{ij} = 0$				Otimização						Correlação								
			DMR [%]			$K_{ij}$	DMR [%]			$y$	$P$	$Fobj$	$\Delta Fobj$	DMR [%]			$K_{ij}$	$y$	$P$	$Fobj$	$\Delta Fobj$
			$y$	$P$	$Fobj$		$y$	$P$	$Fobj$					$K_{ij}$	$y$	$P$	$Fobj$	$\Delta Fobj$			
21	11	313,40	1,2	24,9	13,0	0,020	1,1	21,2	11,1	-14,7	0,071	0,3	21,2	5,8	-10,8						
	12	322,50	2,2	26,5	14,4	0,088	1,3	4,2	2,8	-80,9	0,077	1,4	7,8	4,6	-68,1						
	11	333,40	3,8	30,1	16,9	0,084	0,9	7,4	4,1	-75,6	0,083	1,1	7,6	4,4	-74,0						
	14	338,80	4,7	27,1	15,9	0,086	0,6	13,2	6,9	-56,6	0,087	0,6	13,2	6,9	-56,6						
	12	344,78	6,2	28,6	17,4	0,090	0,9	8,2	4,6	-73,6	0,090	1,0	8,2	4,6	-73,6						
22	7	313,20	0,9	17,2	9,1	0,094	0,4	1,7	1,0	-88,5	0,071	0,6	6,2	3,4	-62,6						
	7	323,20	1,9	26,0	14,0	0,095	1,1	2,7	1,9	-86,5	0,077	1,4	8,2	4,8	-65,7						
	7	333,20	4,8	19,7	12,2	0,085	1,3	3,3	2,3	-81,0	0,083	2,0	3,1	2,6	-78,7						
	8	343,20	7,4	17,6	12,5	0,088	1,0	5,3	3,1	-74,9	0,090	0,5	6,0	3,3	-73,6						

Em relação aos resultados obtidos para misturas de CO<sub>2</sub> + ácidos graxos e CO<sub>2</sub> + álcoois, verifica-se a ocorrência de um ótimo ajuste visto que a incerteza da medida na fase experimental é de 5%, de forma que a otimização do parâmetro  $K_{ij}$  é determinante para modelagem do ELV destas misturas. Para os sistemas de CO<sub>2</sub> + ácido oleico, CO<sub>2</sub> + ácido linoleico e CO<sub>2</sub> + etanol, outros estudos são necessários para determinação do parâmetro binário e uma possível nova investigação a ser feita é a consideração do parâmetro de interação adicional ( $l_{ij}$ ) na regra de mistura.

Tabela 4.26 - Parâmetro  $K_{ij}$  estimado por regressão com dados experimentais e pela correlação, DMR em relação a  $y$  e  $P$ ,  $Fobj$ , e  $\Delta Fobj$  para misturas de CO<sub>2</sub>/ álcool (1) + glicerol (GLI) (2).

Ref.	Mistura	Np	T [K]	$K_{ij} = 0$				Otimização						Correlação								
				DMR [%]			$K_{ij}$	DMR [%]			$y$	$P$	$Fobj$	$\Delta Fobj$	DMR [%]			$K_{ij}$	$y$	$P$	$Fobj$	$\Delta Fobj$
				$y$	$P$	$Fobj$		$y$	$P$	$Fobj$					$K_{ij}$	$y$	$P$	$Fobj$	$\Delta Fobj$			
13		4	313	0,0	78,0	39,0	0,072	0,0	13,0	6,6	-83,1	0,072	0,1	13,0	6,6	-83,1						
		4	353	0,0	71,9	35,9	0,102	0,0	6,3	3,2	-91,1	0,102	0,0	6,3	3,2	-91,1						
14		2	543	1,0	6,2	3,6	-0,076	0,5	2,9	1,7	-53,8	-0,068	0,5	3,2	1,8	-50,0						
		3	573	2,7	15,5	9,1	-0,066	1,4	5,9	3,7	-59,8	-0,061	1,5	6,0	3,7	-59,3						
15		6	493	0,6	13,6	7,1	-0,091	0,4	4,7	2,6	-63,4	-0,079	0,4	5,0	2,7	-62,0						
		5	523	1,7	18,3	10,0	-0,049	1,5	5,1	3,3	-67,0	-0,073	1,5	7,5	4,5	-55,0						
		6	543	2,7	20,9	11,8	-0,068	2,3	6,1	4,2	-64,4	-0,068	2,3	6,1	4,2	-64,4						
		5	573	6,8	30,2	18,5	-0,060	2,7	5,5	4,1	-77,8	-0,061	6,1	16,2	11,1	-40,0						

De acordo com a Tabela 4.26, para as misturas que contêm glicerol houve desvios significativos apenas na pressão do ELV. É possível que este comportamento

tenha como causa a utilização dos parâmetros críticos experimentais  $T_{ci}$  e  $P_{ci}$ , os quais possuem valores duvidosos devido à grande incerteza na medida, uma vez que moléculas de glicerol sofrem degradação térmica antes de alcançarem o estado crítico.

Tabela 4.27 - Parâmetro  $K_{ij}$  estimado por regressão com dados experimentais e pela correlação, DMR em relação a  $y$  e  $P$ ,  $Fobj$ , e  $\Delta Fobj$  para misturas de álcool (1) + éster/triglicerídeo (2).

Ref. Mistura	$N_p$	$T$ [K]	$K_{ij} = 0$			Otimização						Correlação					
			DMR [%]			DMR [%]			DMR [%]			DMR [%]			DMR [%]		
			$y$	$P$	$Fobj$	$K_{ij}$	$y$	$P$	$Fobj$	$\Delta Fobj$	$K_{ij}$	$y$	$P$	$Fobj$	$\Delta Fobj$		
23	7	493	12,1	25,4	18,8	0,044	12,1	22,0	17,1	-9,0	0,058	12,1	23,7	17,9	-4,4		
	6	523	7,8	10,8	9,3	0,080	5,1	2,0	3,6	-61,7	0,083	5,1	2,0	3,6	-61,7		
	7	543	5,2	18,7	12,0	0,112	6,7	4,6	5,6	-52,8	0,100	5,3	17,5	11,4	-4,3		
24	6	493	6,0	18,8	12,4	0,049	6,0	12,2	9,1	-26,6	0,056	6,0	13,3	9,7	-22,0		
	6	523	4,1	14,7	9,4	0,085	2,4	2,2	2,3	-75,6	0,082	2,4	2,2	2,3	-75,4		
	7	543	3,2	57,5	30,3	0,109	4,1	48,8	26,5	-12,8	0,099	4,0	49,5	26,7	-11,9		
25	6	493	0,4	1,0	0,7	0,001	0,4	0,9	0,7	-1,4	-0,08	0,4	1,5	1,0	39,8		
	8	523	1,4	3,0	2,2	0,023	1,6	1,3	1,4	-36,4	0,018	1,5	1,4	1,5	-34,1		
	8	543	2,3	5,4	3,9	0,025	2,6	3,3	2,9	-25,6	0,035	2,7	3,7	3,2	-17,3		
26	6	493	0,2	1,3	0,7	0,005	0,2	0,6	0,4	-45,2	-0,07	0,2	2,6	1,4	87,8		
	6	523	0,8	3,8	2,3	0,014	0,9	2,2	1,5	-34,8	0,019	0,9	2,2	1,5	-33,9		
	7	543	1,5	5,7	3,6	0,024	1,6	2,8	2,2	-38,9	0,036	1,7	3,7	2,7	-25,0		
27	4	473	0,0	11,1	5,6	-0,066	0,0	1,2	0,6	-89,3	-0,080	0,0	1,5	0,8	-85,7		
	4	483	0,0	15,9	8,0	-0,120	0,0	1,9	1,0	-87,5	-0,144	0,0	3,8	1,9	-76,3		
	4	493	0,0	21,4	10,7	-0,298	0,0	5,7	2,9	-72,9	-0,207	0,0	6,6	3,3	-69,2		
	4	503	0,0	39,6	19,8	-0,218	0,0	8,5	4,3	-78,3	-0,271	0,0	12,5	6,2	-68,7		

Através dos resultados exibidos na Tabela 4.27, nota-se que para sistemas de álcool + éster metílico e álcool + triglicerídeo, em geral a modelagem do ELV não se mostra eficiente como ocorrido com as outras misturas apresentadas anteriormente. Para sistemas de álcool + éster, sugere-se que seja explorado o parâmetro binário  $l_{ij}$  em adição ao  $K_{ij}$ , além de avaliar equações que considerem o termo de associação à EOS (*Cubic Plus Association-CPA*), visto que os efeitos provenientes das ligações de hidrogênio não são contabilizados na PR-EOS.

Em relação aos sistemas de álcool + triglicerídeos, o desvio em relação aos dados experimentais aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura, constatação

consistente visto que se trata de um sistema reacional que possui grande erro experimental na medida do equilíbrio.

As correlações de  $K_{ij}$  em função da temperatura do sistema ( $T$ ) e propriedades críticas ( $T_{ci}$ ,  $P_{ci}$  e  $\omega_i$ ) das substâncias presentes nas misturas estão presentes na Tabela 4.28, assim como o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) gerado.

Tabela 4.28 - Correlação para estimativa do parâmetro  $K_{ij}$  e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) em função da temperatura e dos parâmetros críticos da molécula mais pesada.

Sistema	Modelo ajustado	$R^2$
CO <sub>2</sub> (1)+ éster (2)	$K_{12} = 2 \cdot 10^{-5} * T_{c2} - 2 \cdot 10^{-3} * P_{c2} - 4,86 \cdot 10^{-2} * \omega_2 + 3 \cdot 10^{-4} * T$	0,99
Álcool(1)+ éster(2)	$K_{12} = 3,0 \cdot 10^{-5} * T_{c2} - 1,6 \cdot 10^{-2} * P_{c2} - 2,2 \cdot 10^{-1} * \omega_2 + 8,6 \cdot 10^{-4} * T$	0,99
CO <sub>2</sub> (1)+ Triglicerídeo	$K_{12} = -5 \cdot 10^{-4} * T_{c2} - 1 \cdot 10^{-1} * P_{c2} + 3,6 \cdot 10^{-3} * T$	0,87
Álcool(1)+ Triglicerídeo(2)	$K_{12} = 3 \cdot 10^{-3} * T_{c2} - 6,3 \cdot 10^{-3} * T$	0,99
CO <sub>2</sub> (1)+ Ácido Graxo(2)	$K_{12} = -1 \cdot 10^{-4} * T_{c2} + 3,3 \cdot 10^{-3} * P_{c2} + 1 \cdot 10^{-1} * \omega_2 - 8,6 \cdot 10^{-5} * T$	0,99
CO <sub>2</sub> (1)+ Álcool(2)	$K_{12} = -1,4 \cdot 10^{-4} * T_{c2} - 7,8 \cdot 10^{-4} * P_{c2} + 6,1 \cdot 10^{-4} * T$	0,96
CO <sub>2</sub> (1)+ Glicerol(2)	$K_{12} = -1,9 \cdot 10^{-4} * T_{c2} + 7,5 \cdot 10^{-4} * T$	1,0
Álcool(1)+ Glicerol(2)	$K_{12} = -2,3 \cdot 10^{-4} * T_{c2} + 2,3 \cdot 10^{-4} * T$	0,97

Em relação às correlações obtidas, as Tabelas 4.24 – 4.27 comprovam que para a maioria dos sistemas testados, estas são capazes de gerar valores de  $K_{ij}$  que minimizem de fato o desvio em relação aos dados experimentais, servindo assim como uma boa ferramenta em estudos de ELV. Contudo, sua utilização pode ser comprometida devido à escassez, em alguns casos, de dados experimentais na literatura. Apesar dos altos valores de DMR obtidos para alguns sistemas, a PR-EOS + vdW podem ser utilizadas mesmo considerando  $K_{ij} = 0$  na ausência de dados experimentais.

## 5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que as equações de estado cúbicas são ferramentas importantes para avaliação do ELV e para a determinação do ponto crítico de misturas multicomponentes envolvidas na produção de biodiesel.

Em relação à predição das propriedades críticas das substâncias puras através de métodos de contribuição de grupos e correlações e sua influência na determinação de  $T_c$  e  $P_c$  das misturas multicomponentes, os métodos devem ser constantemente re-avaliados à medida que novos dados experimentais sejam disponibilizados na literatura.

A adição dos diversos co-solventes na transesterificação em condição supercrítica se mostrou interessante do ponto de vista termodinâmico uma vez que, em alguns casos, causou redução das propriedades críticas das misturas ternárias formadas pela mistura reacional. Todavia, a adição de CO<sub>2</sub>, o qual é amplamente avaliado em trabalhos da literatura, causou um aumento expressivo na pressão crítica do sistema que pode inviabilizar a reação. Dentre os co-solventes testados, hexano e ciclo-hexano se mostraram mais promissores por reduzirem significativamente a temperatura e pressão crítica da mistura.

Quanto às misturas pseudo-quaternárias e pseudo-quinárias, verificou-se que a reação não precisa estar de fato em condição supercrítica para que sejam obtidos altos rendimentos mesmo na ausência de catalisadores. Uma possível forma de delimitar a região de operação da transesterificação para obtenção de uma alta conversão, é adotar  $0,88 < T_r < 0,95$  e  $1,1 < P_r < 1,5$ .

Por fim, a avaliação do parâmetro de interação binária de misturas presentes na produção de biodiesel se mostrou bastante sensitiva na predição do ELV e sua determinação através de regressões com dados experimentais foi capaz de reduzir drasticamente os desvios na pressão e composição do equilíbrio. As correlações deste termo em função da temperatura do sistema e propriedades críticas das substâncias puras foram satisfatoriamente obtidas e servem como uma estimativa do parâmetro para futuros trabalhos de modelagem dos sistemas envolvidos na transesterificação.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para os trabalhos futuros, sugere-se que sejam feitos estudos experimentais de determinação do ponto crítico das misturas de reagentes e produtos com co-solventes para que os valores de  $T_c$  e  $P_c$  obtidos na presente dissertação utilizando PR-EOS sejam confirmados. Além disso, sugere-se que seja avaliada experimentalmente a utilização de ciclo-hexano como co-solvente visto que na seção das misturas pseudo-ternárias, a adição deste componente causou uma queda significativa em ambas propriedades críticas da mistura, além de ser menos tóxico que o hexano.

Em relação ao parâmetro de interação binária, sugere-se que sejam feitas avaliações do  $K_{ij}$  sobre as misturas pseudo-ternárias, pseudo-quaternárias e pseudo-quinárias para garantir a minimização dos desvios do ELV em relação a dados experimentais e que seja avaliado o termo  $lij$  em adição ao  $K_{ij}$ . Por fim, é indicado que sejam testadas equações que considerem o termo de associação à EOS devido aos efeitos provenientes das ligações de hidrogênio que não são contabilizados na PR-EOS.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKBAR, E.; YAAKOB, Z.; KAMARUDIN, S.K.; ISMAIL, M.; SALIMON, J. Characteristic and composition of Jatropha curcas oil seed from Malaysia and its potential as biodiesel feedstock feedstock. *European Journal of Scientific Research*, 29, 396 - 403, 2009.
- ALMAGRBI, A.M.; GLIŠIC, S.B. ORLOVIC, A.M. The phase equilibrium of triglycerides and ethanol at high pressure and temperature: The influence on kinetics of ethanolysis. *Journal of Supercritical Fluids*, 61, 2-8, 2012.
- ANAND, K.; RANJAN, A.; MEHTA, P.S. Estimating the Viscosity of Vegetable Oil and Biodiesel Fuels. *Energy Fuels*, 24, 664–672, 2010.
- 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.
- ANG, G.T.; TAN, K.T.; LEE, K.T. Recent development and economic analysis of glycerol-free processes via supercritical fluid transesterification for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 61–67, 2014.
- 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. *Journal of Supercritical Fluids*, 63, 133–149, 2012.
- 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.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 12/01/2016.

ARANSIOLA, E.F.; OJUMU, T.V.; OYEKOLA, O.O.; MADZIMBAMUTO, T.F.; IKLU-OMEREGBE, D.I.O. A review of current technology for biodiesel production: State of art. *Biomass and Bio energy*, 61, 276-297, 2014.

ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A. Improving phase equilibrium calculation with the Peng–Robinson EOS for fats and oils related compounds/supercritical CO<sub>2</sub> systems. *Fluid Phase Equilibria*, 169, 49–64, 2010.

ARVELOS, S.; RADE, L.L.; WATANABE, E. O.; HORI, C.E.; ROMANIELO, L. L. Evaluation of different contribution methods over the performance of Peng–Robinson and CPA equation of state in the correlation of VLE of triglycerides, fatty esters and glycerol + CO<sub>2</sub> and alcohol. *Fluid Phase Equilibria*, 362, 136-146, 2014a.

ARVELOS, S. 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. Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG. 2014b.

BERTOLDI, C., DA SILVA, C., BERNARDON, J.P., CORAZZA, M.L., FILHO, L.C., OLIVEIRA, J.V., CORAZZA, F.C. Continuous production of biodiesel from soybean oil in supercritical ethanol and carbon dioxide as cosolvent. *Energy Fuels*, 23, 5165– 5172, 2009.

BHARATHIRAJA, B. CHAKRAVARTHY, M. KUMAR, R. R. YUVARAJ, D. JAYAMUTHUNAGAI, J. KUMAR, R. P. PALANI, S. Biodiesel production using chemical and biological methods – A review of process, catalyst, acyl acceptor, source and process variables. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 368–382, 2014.

BHARATH, R.; INOMATA, H.; ARAI, K.; SHOJI, K.; NOGUCHI, Y. Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid ethyl esters. *Fluid Phase Equilibria*, 50, 315–327, 1989.

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.

CAMPANELLI, P.; BANCHERO, M.; MANNA, L. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. *Fuel*, 89, 3675–3682, 2010.

CAO, W.; HAN, H.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel*, 84, 347–351, 2005.

CARVALHO, P. D.; CAMPOS, P. R. B.; NOFFS, M. D.; OLIVEIRA, J. G.; SHIMIZU, M. T.; SILVA, D. M. Application of microbial lipases to concentrate polyunsaturated fatty acids, *Química Nova*, v.26, n.1, p. 75-80, 2003.

CÉSAR, A.S.; ALMEIDA, F.A.; SOUZA, R.P.; SILVA, G.C.; ATABANI, A.E. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 1213–1220, 2015.

CHEN, H-C. JU, H-Y.; WU, T-T.; LIU, Y-C.; LEE, C-C.; CHANG, C.; CHUNG, Y-L.; SHIEH, C-J. Continuous production of lipase-catalyzed biodiesel in a packed-bed reactor: optimization and enzyme reuse study, *Journal Biomed. Biotechnology*, 1–6, 2011.

CHENG, K-W.; TANG, M.; CHEN, Y-P. VLE of carbon dioxide with diethyl oxalate, ethyl laurate, and dibutyl phthalate binary mixtures at elevated pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 181, 1-16, 2001.

CISMONDI, M., MOLLERUP, J. Development and Application of a Three Parameter RK-PR Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 232, 74-89, 2005.

CISMONDI, M.; MICHELSEN, M.L. Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid–liquid–vapour equilibrium in binary mixtures. *Journal of Supercritical Fluids*, 39, 287–295, 2007.

CORRÊA, S. M., ARBILLA, G., Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, 40, 6821-6826, 2006.

COSTA NETO, P. R., ROSSI, L., ZAGONEL, G. F.. RAMOS, L. P.. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, v. 23, n. 4, 531-537, 2000.

DARNOKO, D; CHERYAN, M. Continuous production of palm methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, 1269–1272, 2000.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management*, 43, 2349–2356, 2002.

- DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31, 466–487, 2005.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Biomass and Bioenergy*, 33, 113–118, 2009a.
- DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50, 14–34. 2009b.
- DESHPANDE, A.; ANISTECU, G.; RICE, P.A.; TAVLARIDES, L.L. Supercritical biodiesel production and power cogeneration: Technical and economic feasibilities. *Bioresource Technology*, 101, 1834–1843, 2010.
- ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ, J.J.; TEJEDOR, A. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol. *Energy & Fuels*, 16, 443-450, 2002.
- FALCÃO, P.W.C. Produção de biodiesel em meio supercrítico. Tese de doutorado da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. Rio de Janeiro – RJ. 2011.
- 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 + tocopherol. *Journal of Supercritical Fluids*, 47, 140–146, 2008.
- FERNÁNDEZ-RONCO, M.P.; CISMONDI, M.; LUCAS, A.D.; RODRÍGUEZ, J.F. High-pressure phase equilibria of binary and ternary mixtures of carbon dioxide, triglycerides and free fatty acids: Measurement and modeling with the GC-EOS. *Fluid Phase Equilibria*, 295, 1-8, 2010.
- FERREIRA, O., BRIGNOLE, E. A., MACEDO, E. A. Modelling of phase equilibria for associating mixtures using an equation of state. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 36, 1105–1117, 2004.
- GALEANO, J.G.D. *Aspectos numéricos do problema de cálculo de fenômenos de vaporização retrógrada dupla*. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional do Instituto Politécnico da Universidade da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Nova Friburgo, 2007, 94p.

GALICIA-LUNA, L.A. ORTEGA-RODRIGUEZ, A. RICHON, D. New Apparatus for the Fast Determination of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures and of Accurate Critical Pressures. *Journal Chem. Data*, 45, 265–271, 2000.

GARLAPATI, V.K.; R. KANT, A. KUMARI, P. MAHAPATRA, P. DAS, R. BANERJEE, Lipase mediated transesterification of Simarouba glauca oil: a new feedstock for biodiesel production, *Sustain. Chem. Process.* 1, 1–6, 2013.

GIEBAUF, A. GAMSE, T. A simple process for increasing the specific activity of porcine pancreatic lipase by supercritical carbon dioxide treatment, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic.* 9, 57–64. 2000.

GLIŠIC, 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”, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72, 13–27, 2007;

GLIŠIC, S; SKALA, D. The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, 49, 293–301, 2009.

GLIŠIC e SKALA. Phase Transition at subcritical and supercritical conditions of tryglicerides methanolysis. *Journal of Supercritical Fluids*, 54, 71-80, 2010.

GLIŠIC, S.B.; ORLOVIC, A.M. Modelling of non-catalytic biodiesel synthesis under sub and supercritical conditions: The influence of phase distribution. *Journal of Supercritical Fluids*, 65, 61– 70, 2012.

GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Effect of additives to supercritical methyl acetate on biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 125, 114–118, 2014.

GOETSCH, D., MACHAY, I.S. e WHITE, L.R., *Production of methanol from the crude glycerol by-product of producing biodiesel*, United States Patent (7388034), June 17 2008;

GOMES, M.M.R. Técnicas Cromatográficas aplicadas à análise e identificação de óleos e gorduras. Tese de Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – URFJ. Rio de Janeiro, 2009.

GÓMEZ-NIETO, M.; THODOS, G. Vapor-Liquid Equilibrium Measurements for the Propane-Ethanol System at Elevated Pressures. *AIChE Journal*, 24, 672 – 678, 1978.

GROSS, J., SADOWSKI, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 1244–1260, 2001.

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.

HEGEL, P. MABE, G. PAREDA, S. BRIGNOLE, E. Phase Transitions in a Biodiesel Reactor Using Supercritical Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 6360-6365, 2007.

HEGEL, P.; ANDREATTA, A.; PEREDA, S.; BOTTINI, S.; BRIGNOLE, E.A. High pressure phase equilibria of supercritical alcohols with triglycerides, fatty esters and cosolvents. *Fluid Phase Equilibria*, 266, 31–37, 2008.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M.R.; AZIZ, N.; FERNANDO W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. *Fuel Processing Technology*. 90, 1502 – 1514, 2009.

ILHAM, Z.; SAKA, S. Dimethyl carbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method. *Bioresource Technology*, 100, 1793–1796, 2009.

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*, 88, 1329–1332, 2009.

INOMATA, H.; KONDO, T.; HIROHAMA, S.; ARAI, K.; SUZUKI, Y.; KONNO, M. Vapour-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Methyl Esters. *Fluid Phase Equilibria*, 46, 41-52, 1989.

ISLAM, A.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; CHAN, E-S.; MONIRUZZAMAN, M.; ISLAM, S.; NABI, M.N. Advances in solid-catalytic and non-catalytic technologies for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 88, 1200–1218, 2014.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 446 - 471, 2014.

JALANI, B.S.; CHEAH, S. C.; RAJANAIDU, N.; DARUS, A. Improvement of palm oil though breeding and biotechnology. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74, 1451 - 1455, 1997.

JEONG, G-T.; PARK, D-H. Lipase-catalyzed transesterification of rapeseed oil for biodiesel production with tert-butanol. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 148, 131–139, 2008.

JOUNG, S.N.; YOO, C.W.; SHIN, H.Y.; KIM, S.Y.; YOO, K.P. LEE, C. S. HUH, W.S. Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO<sub>2</sub>–alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol). *Fluid Phase Equilibria*, 185, 219 – 230, 2000.

JUNTARACHAT, N.; PRIVAT, R.; CONIGLIO, L.; JAUBERT, J.N. Development of a Predictive Equation of State for CO<sub>2</sub> + Ethyl Ester Mixtures Based on Critical Points Measurements. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59, 3205 – 3219, 2014.

LEE, S.; POSARAC, D. ELLIS, N. An experimental investigation of biodiesel synthesis from waste canola oil using supercritical methanol. *Fuel*, 91, 229–237, 2012.

LIM, J.S.; LEE, Y.Y.; CHUN, H.S. Phase equilibria for carbon dioxide-ethanol-water system at elevated pressures. *Journal of Supercritical Fluids*, 7, 219 – 230, 1994.

LIM, S.; LEE, K.T. Investigation of impurity tolerance and thermal stability for biodiesel production from Jatropha curcas L. seeds using supercritical reactive extraction. *Energy*, 68, 71-79, 2014.

LIU, J. QIN, Z. WANG, G. HOU, X. WANG, J. Critical Properties of Binary and Ternary Mixtures of Hexane + Methanol, Hexane + Carbon Dioxide, Methanol + Carbon Dioxide and Hexane + Carbon Dioxide + Methanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 48, 1610-1613, 2003.

LOPES, J.C.A. Previsão de pontos de turvação de biodieselis. Mestrado Integrado em Engenharia Química, U.A. 2007.

KAMAL-ELDIN, A.; ANDERSSON, R. A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74, 375 - 380, 1997.

KIAO, R.S.S.; CARUTHERS, J.M.; CHAO, K.C., Polymer chain of rotators equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 1446-1455, 1996.

KIM, C.H., VIMALCHAND P., DONOHUE, M.D., SANDLER, S.I. Local Composition Model for Chain-Like Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard-Chain Theory, *AIChE Journal*, 32, 1726-1734, 1986.

KIM, J.; KIM, D.N.; LEE, S.H.; YOO, S.H.; LEE, S. Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behavior and oil uptake. *Food Chemistry*, 398 - 402, 2010.

KLIGERMAN, D.C.; BOUWER, E.J. Prospects for biodiesel production from algae-based wastewater treatment in Brazil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1834–1846, 2015.

KOMERS, K., MACHEK, J., STLOUKAL, R., Biodiesel from rapeseed oil and Composition of solution of KOH in methanol as reaction partner of oil. *European Journal of Lipid Science Technology*, 103, 359–362, 2001.

KONDO, M. REZAEI, K. TEMELLI, F. GOTO, M. On-line extraction-reaction of canola oil with ethanol by immobilized lipase in SC-CO<sub>2</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 5770–5774, 2002.

KUSDIANA, D.; SAKA S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*, 91, 289–295, 2004.

MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70, 1-15, 1999.

MAÇAIRA, J.; SANTANA, A.; RECASENS, F.; LARRAYOZ, M. A. Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. *Fuel*, 90, 2280–2288, 2011.

MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel*, 83, 2029 – 2033, 2004.

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 *Journal of Supercritical Fluids*, 73, 97–107, 2013.

MENEGHETTI, S.M.P; MENEGHETTI, M.R; WOLF, C.R; SILVA, E.C; LIMA, G.E.S; SILVA, L.L.; SERRA, T.M. CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L.G. Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis. *Energy Fuels*, 20, 2262–2265, 2006.

MORACHEVSKY, A.G.; KHIMIYA, E.D: Thermodynamics of the Liquid–Vapor Equilibrium, Leningrad, 1989.

NIKITIN, E.D.; PAVLOV, P.A.; SKRIPOV, P.V. Measurement of critical properties of thermally unstable substances and mixtures by the pulse-heating method. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 25, 869-880, 1993.

NIKITIN, E. D.; POPOV, A.P. Vapor–liquid critical point measurements of fifteen compounds by the pulse-heating method. *Fluid Phase Equilibria*, 380, 11-17, 2014.

NIKITIN, E. D. POPOV, A.P. Vapour–liquid critical properties of components of biodiesel. 1. Methyl esters of n-alkanoic acids. *Fuel*, 153, 634 – 639, 2015.

OLIVARES-CARRILLO, P.; QUESADA-MEDINA, J.; RÍOS, A.P.D.L.; HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, F.J. Estimation of critical properties of reaction mixtures obtained in different reaction conditions during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol from soybean oil. *Chemical Engineering Journal*, 241, 418–432, 2014.

OLIVEIRA, M. B., TELES, A. R. R., QUEIMADA, A. J., COUTINHO, J. A. P. Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 280, 22–29, 2009.

OLIVEIRA, M.B.; QUEIMADA, A.J.; COUTINHO, J.A.P.; Prediction of near and supercritical fatty acid ester + alcohol systems with the CPA EoS. *Journal of Supercritical Fluids*, 52, 241–248, 2010.

OLIVEIRA, M. B. RIBEIRO, V. R. QUEIMADA, A. J. COUTINHO, J. A. P. Modeling Phase Equilibria Relevant to Biodiesel Production: A Comparison of gE Models, Cubic EoS, EoS-gE and Association EoS. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 2348 – 2358, 2011.

PENA, M. V., AZEVEDO, F. F. M., ARAÚJO, M. E. Cálculo do Equilíbrio de Fases de Constituintes da Transesterificação Enzimática de Óleos Vegetais em Dióxido de

Carbono Pressurizado. 1º Congresso Brasileiro de Tecnologia de Biodiesel: Artigos Técnico Científicos, v. 2, p. 235-240, 2006.

PENG, D-Y.; ROBINSON, D.B. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1 (1976) 59 – 64.

PHAM, L. J.; CASA, E. P.; GREGORIO, M. A.; KWON, D. Y. Triacylglycerols and regiospecific fatty acid analyses of philippine seed oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75, 807 - 811, 1998.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER R. N.; AZEVEDO, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*. 3 ed., Prentice Hall, New Jersey, 1999, 677p.

QUIÑONES-CISNEROS, S.E. Phase and critical behavior in type III phase diagrams. *Fluid Phase Equilibria*. 134, 103 – 112, 1997.

RAEISSI, S.; PETERS, C.J., Double retrograde vaporization in a multi-component system: ethane + orange peel oil. *Journal Supercritical Fluids*, 29, 69-75, 2004.

RAMADHAS, A.S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Use of vegetable oils as I.C. Engine fuels e A Review, *Renewable Energy*, 29, 727-742, 2004.

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.

RESKE, J.; SIEBRECHT, J.; HAZEBROEK, J. Triacylglycerol composition and structure in genetically modified sunflower and soybean oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74, 989 - 998, 1997.

ROYON, D. DAZ, M. ELLENRIEDER, G. LOCATELLI, S. Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent, *Bioresource Technology*, 98, 648–653, 2007.

SALES-CRUZ, M.; ACA-ACA, G.; SÁNCHEZ-DAZA, O.; LÓPEZ-ARENAS, T. Predicting critical properties, density and viscosity of fatty acids, triacylglycerols and methyl esters by group contribution methods. 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20. 2010.

SAKA S, KUSDIANA D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, 80, 225–231, 2001.

- SAKA, S.; ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. *Fuel*, 88, 1307–13, 2009.
- SANDLER, S.I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. v.1, Editora Wiley, 1989.
- 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.
- SCHNEIDER, G.M. Pressure Influence on the Separation of Liquid Systems. I. Closed Miscibility Gaps up to 5000 bars. *Z. Phys. Chem. N. F.*, 37, 333-352, 1963.
- SCHNEIDER G.M., High-pressure thermodynamics of mixtures. *Pure and Applied Chemistry*, 47, 277-291, 1976.
- SHIMOYAMA, Y.; IWAI, Y.; JIN, B.S.; HIRAYAMA, T.; ARAI, Y. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria for methanol + methyl laurate and methanol + methyl myristate systems near critical temperature of methanol, *Fluid Phase Equilibria*, 257, 217–222, 2007.
- SHIMOYAMA, Y.; ABETA, T.; IWAI, T. Prediction of vapor–liquid equilibria for supercritical alcohol plus fatty acid ester systems by SRK equation of state with Wong–Sandler mixing rule based on COSMO theory. *Journal of Supercritical Fluids*, 46, 4–9, 2008a.
- SHIMOYAMA, Y. IWAI, T. ABETA, Y. ARAI, 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, 2008b.
- SHIMOYAMA, Y., ABETA, T., ZHAO, L., IWAI, Y. Measurement and calculation of vapor–liquid equilibria for methanol + glycerol and ethanol + glycerol systems at 493–573 K. *Fluid Phase Equilibria*, 284, 64–69, 2009.
- SILVA, C., CASTILHOS, F., OLIVEIRA, J.V., FILHO, L.C. Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor. *Fuel Process. Technology*, 91, 1274–1281, 2010.
- SILVA, M.V.D. Modelagem molecular aplicada à reações de produção do biodiesel. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química: UFU. Uberlândia – MG, 2012. 82p.

- SINADINOVIC-FIŠER, S.V., JANKOVIC, M.R., RADICEVIEC, R.Ž., Simulation of the fixed-bed reactor for methanol synthesis. *Petroleum and Coal*, 43, 1, 31-34, 2001.
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C. ABBOTT, M.M. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. 5 ed. LTC editora: Rio de Janeiro: 2000.
- SORATE, K.A.; BHALE, P.V. Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 777–798, 2015.
- SUPERANZA, L.G.; INGRAM, A.; LEEKE, G.A. Assessment of algae biodiesel viability based on the area requirement in the European Union, United States and Brazil. *Renewable Energy*, 78, 406-417, 2015.
- SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglyceride based diesel fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 111-133, 2000.
- STEDMAN, D.F. The vapour equilibrium of aqueous glycerin solutions. *Transactions of the Faraday Society*, 24, 289– 298, 1928.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*. 27, 1197 – 1203, 1972.
- TAHER, H.; AL-ZUHAIR, S.; ALMARZOUQUI, A.; HASHIM, I. Extracted fat from lamb meat by supercritical CO<sub>2</sub> as feedstock for biodiesel production, *Biochemical Engineering Journal*, 55, 23–31, 2011.
- TAHER, H.; AL-ZUHAIR, S.; MARZOUQI, A. H.; HAIK, Y.; FARID, M. Enzymatic biodiesel production of microalgae lipids under supercritical carbon dioxide: Process optimization and integration. *Biochemical Engineering Journal*, 90, 103 – 113, 2014.
- 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. *Journal of Supercritical Fluids*, 53, 88–91, 2010.
- 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.
- THANH LT, OKITSU K, SADANAGA Y, TAKENAKA N, MAEDA Y, BANDOW H. A two-step continuous ultrasound assisted production of biodiesel fuel from waste

cooking oils: a practical and economical approach to produce high quality biodiesel fuel. *Bioresource Technology*, 101, 5394–401, 2010.

TSAI, Y. T.; LIN, H.M. LEE, M. J. Biodiesel production with continuous supercritical process: Non-catalytic transesterification and esterification with or without carbon dioxide. *Bioresource Technology*, 145, 362–369, 2013.

TEWARI, Y.B.; IHARA, T.; PHINNEY, K.W.; MAYHEW, M.P. A thermodynamic study of the lipase-catalyzed transesterification of benzyl alcohol and butyl acetate in supercritical carbon dioxide media, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 30, 131–136, 2004.

TYSON, K.S. Biodiesel Handling and Use Guidelines, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-580-30004, Golden, 2001.

QUIÑONES-CISNEROS, S.E. Phase and critical behavior in type III phase diagrams. *Fluid Phase Equilibria*, 134, 103 – 112, 1997.

VAN KONYNENBURG, P. H.; SCOTT, R.L. Critical lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures. *Philos. Trans.* 298, 495–540, 1980.

VARMA, M.N.; DESHPANDE, P.A.; MADRAS, G. Synthesis of biodiesel in supercritical alcohols and supercritical carbon dioxide. *Fuel*, 89, 1641–1646, 2010.

VIEITEZ, I.; SILVA, C.; BORGES, G.R.; CORAZZA, F.C.; OLIVEIRA, J.V.; GROMPONE, M.A.; JACHMANIAN, I. Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol–water mixtures, *Energy & Fuels*, 22, 2805–2809, 2008.

WALAS, S.M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth, 1985.

WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology*, 91, 283–287, 2004a.

WARABI, Y., KUSDIANA, D. e SAKA, S. (b), “Biodiesel Fuel from Vegetable Oil by Various Supercritical Alcohols”, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 113-116, 793-801, 2004b;

WICHTERLE, I. High-pressure vapour-liquid equilibrium. I. *Fluid Phase Equilibria*, 1, 161-172, 1977.

WEN, D.; JIANG, H. ZHANG, K. Supercritical fluids technology for clean biofuel production. *Progress in Natural Science*, 19, 273–284, 2009.

WIMMER, Z.K.; ZAREVÚCKA, M. A review on the effects of supercritical carbon dioxide on enzyme activity, *International Journal of Molecular Sciences*, 11, 233–253, 2010.

YAU, J-S.; CHIANG, Y-Y.; SHY, D-S.; TSAI, F-N. Solubilities of carbon dioxide in carboxylic acids under high pressures. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 25, 544 – 548, 1992.

YEO, S-D.; PARK, S-J.; KIM, J-W.; KIM, J-C. Critical Properties of Carbon Dioxide + Methanol, + Ethanol, + 1-Propanol, and + 1-Butanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45, 932-935, 2000.

YIN, J. Z.; XIAO, M.; S, J. B. 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. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. *Fuel*, 84, 943 - 950, 2005.

ZAWISZA, A. High-pressure liquid-vapour equilibria, critical state, and  $p(V_m, T, x)$  to 448,15 K and 4,053 MPa for  $\{x\text{C}_6\text{H}_{14} + (1-x)\text{CH}_3\text{OH}\}$ . *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 17, 941-947, 1985.

ZIEVORGEL, R.G. POLING, B.E. A simple method for constructing phase envelopes for multicomponent mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 11, 127-135, 1983.

ZOU, M.; YU, Z.R.; KASHULINES, P.; RIZVI, S.S.H. Fluid-Liquid Phase Equilibria of Fatty Acids and Fatty Acid Methyl Esters in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 3, 23-28, 1990.

## ANEXO I

Tabela AI.1. Lugar crítico experimental (LIU *et al.*, 2003), obtido pelo GPEC, calculado através de PR-EOS + vdW e desvios médios para misturas de CO<sub>2</sub> + metanol.

Experimental - Liu <i>et al.</i> (2003)				PR-EOS		GPEC		Desvios Médios [%]				
Fração molar		Propriedades		Propriedades		Propriedades		Experimental		GPEC		
CO <sub>2</sub>	Metanol	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	
0,072	0,928	507,2	88,0	507,0	89,3	506,8	89,2	0,03	1,45	0,04	0,05	
0,169	0,831	494,6	103,3	497,9	101,8	498,1	101,4	0,67	1,45	0,04	0,38	
0,244	0,756	485,4	115,4	490,3	111,7	490,3	111,5	1,01	3,19	0,00	0,22	
0,327	0,673	473,2	128,4	480,4	123,2	480,3	123,2	1,53	4,02	0,02	0,06	
0,383	0,617	460,5	140,0	472,8	131,3	472,6	131,3	2,67	6,21	0,03	0,03	
0,446	0,554	451,1	147,4	462,8	140,6	462,9	140,3	2,59	4,65	0,01	0,18	
0,495	0,505	442,8	152,7	454,3	147,2	454,3	147,1	2,60	3,59	0,00	0,12	
0,572	0,428	423,9	163,2	438,7	156,6	438,8	156,3	3,50	4,05	0,01	0,17	
0,668	0,332	414,3	163,4	416,3	162,9	415,1	162,6	0,48	0,28	0,28	0,19	
0,713	0,287	408,2	162,6	402,2	161,9	402,1	161,8	1,46	0,40	0,02	0,11	
0,786	0,214	384,8	157,6	378,5	152,0	378,6	151,9	1,64	3,54	0,02	0,09	
0,810	0,190	374,3	150,7	370,5	146,1	370,4	145,9	1,02	3,03	0,02	0,15	
0,862	0,138	354,7	137,5	353,2	129,5	353,0	129,1	0,41	5,84	0,08	0,30	
0,893	0,107	346,7	129,5	343,6	118,2	343,3	117,7	0,88	8,71	0,10	0,40	
0,912	0,088	333,3	110,4	338,3	111,6	337,6	110,7	1,49	1,07	0,19	0,77	
0,965	0,035	313,4	82,9	320,9	90,7	320,5	90,3	2,38	9,42	0,10	0,44	
								DMR [%]	1,52	3,81	0,06	0,23

Tabela AI.2. Lugar crítico experimental (LIU *et al.*, 2003), obtido pelo GPEC, calculado através de SRK-EOS + vdW e desvios médios para misturas de CO<sub>2</sub> + metanol.

Experimental - Liu <i>et al.</i> (2003)				SRK-EOS		GPEC		Desvios Médios [%]			
Fração molar		Propriedades		Propriedades		Propriedades		Experimental		GPEC	
CO <sub>2</sub>	Metanol	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>
0,072	0,928	507,2	88,0	507,3	89,3	507,0	89,2	0,01	1,45	0,04	0,05
0,169	0,831	494,6	103,3	498,8	101,5	498,6	101,4	0,86	1,78	0,05	0,07
0,244	0,756	485,4	115,4	491,1	111,6	491,0	111,4	1,17	3,31	0,01	0,13
0,327	0,673	473,2	128,4	482,1	122,8	481,3	123,1	1,89	4,33	0,17	0,23
0,383	0,617	460,5	140,0	474,1	131,2	473,8	131,2	2,95	6,31	0,05	0,03
0,446	0,554	451,1	147,4	465,2	139,9	464,2	140,3	3,13	5,06	0,21	0,22
0,495	0,505	442,8	152,7	455,9	147,1	455,8	147,0	2,95	3,64	0,01	0,09
0,572	0,428	423,9	163,2	440,9	156,4	440,5	156,4	4,01	4,18	0,10	0,01
0,668	0,332	414,3	163,4	417,2	163,1	416,8	162,9	0,70	0,21	0,09	0,10
0,713	0,287	408,2	162,6	403,8	162,3	403,6	162,1	1,07	0,17	0,05	0,12
0,786	0,214	384,8	157,6	379,6	152,3	379,6	152,2	1,36	3,34	0,00	0,09
0,81	0,19	374,3	150,7	371,6	146,6	371,2	146,1	0,72	2,74	0,11	0,31
0,862	0,138	354,7	137,5	353,8	129,5	353,4	129,0	0,26	5,82	0,11	0,40
0,893	0,107	346,7	129,5	344,1	118,3	343,6	117,7	0,74	8,65	0,14	0,55
0,912	0,088	333,3	110,4	338,6	111,5	338,0	110,7	1,58	0,97	0,18	0,68
0,965	0,035	313,4	82,9	321,1	90,8	320,9	90,4	2,47	9,52	0,09	0,38
DMR [%]								1,62	3,84	0,09	0,22

Tabela AI.3. Lugar crítico experimental, obtido pelo GPEC, calculado na presente dissertação através de PR-EOS + vdW e desvios médios para misturas de CO<sub>2</sub> + etanol.

Experimental				PR-EOS		GPEC		Desvios Médios [%]				
Fração molar		Propriedades		Propriedades		Propriedades		Experimental		GPEC		
CO <sub>2</sub>	Etanol	<i>T<sub>c</sub></i> [K]	<i>P<sub>c</sub></i> [bar]	<i>T<sub>c</sub></i> [K]	<i>P<sub>c</sub></i> [bar]	<i>T<sub>c</sub></i> [K]	<i>P<sub>c</sub></i> [bar]	<i>T<sub>c</sub></i>	<i>P<sub>c</sub></i>	<i>T<sub>c</sub></i>	<i>P<sub>c</sub></i>	
0,597 <sup>1</sup>	0,403	410,3	151,7	445,8	143,2	446,3	143,0	8,65	5,59	0,11	0,10	
0,646 <sup>1</sup>	0,354	393,1	151,5	434,8	150,0	434,7	150,2	10,60	1,05	0,02	0,15	
0,697 <sup>1</sup>	0,303	377,2	146,3	421,5	155,3	422,1	155,4	11,75	6,16	0,14	0,05	
0,718 <sup>2</sup>	0,282	373,0	143,5	415,4	156,8	416,7	155,2	11,37	9,28	0,31	0,99	
0,769 <sup>1</sup>	0,231	350,6	128,0	399,1	157,2	399,2	157,4	13,83	22,74	0,02	0,15	
0,798 <sup>2</sup>	0,202	348,4	124,6	388,8	154,8	389,8	155,5	11,60	24,22	0,25	0,45	
0,802 <sup>3</sup>	0,198	344,8	119,7	387,3	154,3	387,4	154,5	12,35	28,87	0,03	0,13	
0,832 <sup>2</sup>	0,168	333,8	108,8	375,7	148,7	375,8	149,0	12,53	36,71	0,03	0,22	
0,856 <sup>2</sup>	0,144	333,5	107,6	366,1	142,1	366,3	142,6	9,76	32,06	0,07	0,34	
0,860 <sup>3</sup>	0,140	338,8	113,1	364,5	140,8	365,3	141,7	7,57	24,52	0,24	0,64	
0,863 <sup>1</sup>	0,137	328,3	100,9	363,3	139,9	363,3	140,0	10,67	38,63	0,01	0,12	
0,863 <sup>3</sup>	0,137	333,4	106,6	363,2	139,8	363,4	140,1	8,93	31,11	0,07	0,25	
0,920 <sup>3</sup>	0,080	322,5	92,1	340,4	116,2	340,8	116,7	5,56	26,11	0,11	0,43	
0,938 <sup>1</sup>	0,062	318,2	86,4	333,5	107,6	334,0	108,2	4,80	24,59	0,14	0,58	
0,956 <sup>1</sup>	0,044	310,6	77,7	326,7	99,0	327,2	99,6	5,18	27,34	0,15	0,66	
0,963 <sup>3</sup>	0,037	313,4	81,6	323,9	95,5	324,4	96,2	3,35	17,09	0,16	0,70	
0,967 <sup>2</sup>	0,033	312,8	81,5	322,3	93,6	322,9	94,0	3,03	14,77	0,18	0,48	
								DMR [%]	8,91	21,81	0,12	0,38

<sup>1</sup>Yeo *et al.*, (2000)

<sup>2</sup>Galicia-Luna *et al.*, (2000)

<sup>3</sup>Joung *et al.*, (2001)

Tabela AI.4. Lugar crítico experimental, obtido pelo GPEC, calculado na presente dissertação através de SRK-EOS + vdW e desvios médios para misturas de CO<sub>2</sub> + etanol.

Experimental				SRK-EOS		GPEC		Desvios Médios [%]				
Fração molar		Propriedades		Propriedades		Propriedades		Experimental		GPEC		
CO <sub>2</sub>	Etanol	<i>T<sub>c</sub></i> [K]	<i>P<sub>c</sub></i> [bar]	<i>T<sub>c</sub></i> [K]	<i>P<sub>c</sub></i> [bar]	<i>T<sub>c</sub></i> [K]	<i>P<sub>c</sub></i> [bar]	<i>T<sub>c</sub></i>	<i>P<sub>c</sub></i>	<i>T<sub>c</sub></i>	<i>P<sub>c</sub></i>	
0,597 <sup>1</sup>	0,403	410,3	151,7	448,2	143,4	448,4	143,4	9,22	5,43	0,05	0,01	
0,646 <sup>1</sup>	0,354	393,1	151,5	437,2	150,4	437,7	150,4	11,23	0,75	0,10	0,02	
0,697 <sup>1</sup>	0,303	377,2	146,3	424,0	156,1	424,2	156,2	12,42	6,67	0,05	0,07	
0,718 <sup>2</sup>	0,282	373,0	143,5	417,9	157,6	423,5	156,3	12,04	9,87	1,32	0,83	
0,769 <sup>1</sup>	0,231	350,6	128,0	401,4	158,3	401,4	158,5	14,49	23,66	0,00	0,10	
0,798 <sup>2</sup>	0,202	348,4	124,6	390,9	156,1	391,5	156,5	12,19	25,26	0,16	0,26	
0,802 <sup>3</sup>	0,198	344,8	119,7	389,4	155,6	389,9	155,9	12,94	29,97	0,14	0,23	
0,832 <sup>2</sup>	0,168	333,8	108,8	377,4	150,0	377,9	150,5	13,04	37,91	0,13	0,29	
0,856 <sup>2</sup>	0,144	333,5	107,6	367,4	143,3	367,9	143,8	10,17	33,15	0,14	0,37	
0,860 <sup>3</sup>	0,140	338,8	113,1	365,8	142,0	365,8	142,2	7,96	25,53	0,02	0,13	
0,863 <sup>1</sup>	0,137	328,3	100,9	364,5	141,0	365,1	141,5	11,05	39,74	0,14	0,40	
0,863 <sup>3</sup>	0,137	333,4	106,6	364,4	140,9	365,2	141,6	9,30	32,15	0,20	0,53	
0,920 <sup>3</sup>	0,080	322,5	92,1	341,0	116,6	341,4	117,1	5,73	26,62	0,11	0,43	
0,938 <sup>1</sup>	0,062	318,2	86,4	334,0	108,0	334,6	108,7	4,95	25,03	0,18	0,70	
0,956 <sup>1</sup>	0,044	310,6	77,7	327,1	99,3	327,7	100,0	5,32	27,79	0,17	0,70	
0,963 <sup>3</sup>	0,037	313,4	81,6	324,3	95,9	325,0	96,8	3,49	17,51	0,22	0,90	
0,967 <sup>2</sup>	0,033	312,8	81,5	322,7	93,9	323,2	94,5	3,16	15,17	0,14	0,60	
								DMR [%]	9,34	22,48	0,19	0,39

<sup>1</sup>Yeo *et al.*, (2000)

<sup>2</sup>Galicia-Luna *et al.*, (2000)

<sup>3</sup>Joung *et al.*, (2001)

## ANEXO II

Tabela AII.1. Lugar crítico experimental (JUNTARACHAT *et al.*, 2014), calculado na presente dissertação através de PR-EOS e SRK-EOS + vdW e desvios médios para misturas de CO<sub>2</sub> + ésteres (C<sub>4</sub> – C<sub>10</sub>).

Experimental - Juntarachat <i>et al.</i> (2014)				PR-EOS				SRK-EOS			
Fração Molar		Propriedades		Propriedades		Desvio Médio [%]		Propriedades		Desvio Médio [%]	
CO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>
0,000	1,000	523,3	38,3	523,3	38,3			523,3	38,3	0,00	0,00
0,101	0,899	514,4	49,3	516,9	47,0	0,50	4,73	517,4	46,9	0,59	4,93
0,199	0,801	504,5	61,3	509,3	56,3	0,96	8,11	510,1	56,5	1,11	7,85
0,293	0,707	494,0	73,1	500,6	66,7	1,35	8,81	502,1	66,5	1,64	9,09
0,420	0,580	481,8	84,9	485,9	82,6	0,85	2,69	488,4	82,2	1,36	3,13
0,533	0,467	469,8	95,1	468,4	98,8	0,29	3,88	471,2	99,1	0,29	4,14
0,627	0,373	455,0	106,1	449,0	113,1	1,31	6,60	452,8	113,4	0,48	6,84
0,716	0,284	435,0	116,4	425,6	124,8	2,16	7,28	429,7	125,8	1,22	8,12
0,790	0,210	418,8	120,5	401,3	129,8	4,17	7,66	405,1	131,6	3,28	9,19
0,858	0,142	391,4	123,6	375,6	126,6	4,04	2,40	378,8	128,9	3,21	4,28
0,912	0,089	356,1	112,1	350,8	114,7	1,49	2,30	353,2	116,9	0,83	4,28
0,944	0,056	335,1	98,6	335,3	103,0	0,05	4,47	336,9	104,7	0,52	6,20
1,000	0,000	304,3	73,8	304,3	73,8			304,3	73,8	0,00	0,00
DMR [%]						1,56	5,36	DMR [%]		1,33	6,19
Fração Molar		Propriedades		Propriedades		Desvio Médio [%]		Propriedades		Desvio Médio [%]	
CO <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>
0,000	1,000	546,3	33,9	546,3	33,9	0,00	0,00	546,3	33,9	0,00	0,00
0,145	0,855	532,9	50,8	537,1	46,7	0,77	8,15	537,8	46,5	0,92	8,53
0,312	0,688	514,9	73,5	523,0	64,4	1,58	12,30	524,5	64,3	1,87	12,48
0,470	0,530	494,3	94,1	502,9	86,9	1,73	7,64	505,9	86,5	2,35	8,06
0,580	0,420	479,2	107,4	483,2	105,7	0,84	1,59	486,9	105,7	1,61	1,54
0,653	0,348	466,8	115,9	465,3	119,3	0,32	3,02	470,1	119,6	0,69	3,24
0,741	0,259	447,8	125,0	438,6	133,8	2,06	7,06	443,1	135,3	1,06	8,22
0,845	0,155	420,9	132,0	394,1	139,1	6,37	5,37	399,3	142,1	5,13	7,64
0,900	0,100	391,6	133,3	365,9	129,0	6,56	3,18	369,2	132,1	5,72	0,84
0,921	0,079	362,4	121,8	353,8	121,3	2,38	0,44	356,8	124,4	1,55	2,10
0,950	0,050	339,6	105,1	337,5	107,9	0,61	2,65	339,4	110,2	0,06	4,81
1,000	0,000	304,3	73,8	304,3	73,8	0,00	0,00	304,3	73,8	0,00	0,00
DMR [%]						2,11	4,67	DMR [%]		1,91	5,22
Fração Molar		Propriedades		Propriedades		Desvio Médio [%]		Propriedades		Desvio Médio [%]	
CO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>
0,000	1,000	570,0	28,9	570,0	28,9	0,00	0,00	570,0	28,9	0,00	0,00
0,146	0,854	555,8	46,6	561,0	41,2	0,94	11,54	560,9	41,0	0,93	12,07
0,299	0,701	544,0	64,8	549,0	56,8	0,92	12,37	549,0	57,4	0,92	11,47
0,457	0,543	526,4	85,5	529,5	79,5	0,60	6,95	532,1	78,5	1,10	8,13
0,601	0,400	503,0	107,6	502,9	106,0	0,02	1,47	507,7	104,8	0,94	2,60

Continuação da Tabela AII.1.

Fração Molar		Propriedades		Propriedades		Desvio Médio [%]		Propriedades		Desvio Médio [%]	
CO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>
0,719	0,281	484,1	124,2	469,6	131,0	2,98	5,44	473,8	131,7	2,12	6,07
0,814	0,186	461,9	137,3	438,0	142,3	5,19	3,64	433,7	148,4	6,11	8,04
0,854	0,146	435,4	146,6	405,6	146,8	6,84	0,08	411,4	149,8	5,50	2,16
0,906	0,094	410,0	147,4	372,5	136,1	9,15	7,66	377,0	140,0	8,05	5,01
0,934	0,066	374,3	135,8	353,9	124,0	5,46	8,72	356,4	126,9	4,77	6,52
0,951	0,049	344,1	113,2	342,1	114,0	0,58	0,68	344,5	116,9	0,12	3,24
1,000	0,000	304,3	73,8	304,3	73,8	0,00	0,00	304,3	73,8	0,00	0,00
DMR [%]						3,27	5,85	DMR [%]		3,06	6,53
Fração Molar		Propriedades		Propriedades		Desvio Médio [%]		Propriedades		Desvio Médio [%]	
CO <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>
0,000	1,000	594,0	27,3	594,0	27,3	0,00	0,00	594,0	27,3	0,00	0,00
0,149	0,851	581,8	43,3	585,1	40,0	0,57	7,49	586,0	39,8	0,73	8,10
0,307	0,693	569,5	61,2	571,8	58,0	0,41	5,22	574,1	57,4	0,81	6,24
0,442	0,558	554,9	77,6	556,6	76,9	0,31	0,87	560,0	76,2	0,93	1,83
0,602	0,399	539,6	95,7	527,4	108,9	2,28	13,76	532,5	108,6	1,32	13,48
0,750	0,250	520,9	116,4	478,0	146,9	8,24	26,26	485,9	147,8	6,72	27,02
0,808	0,192	501,4	133,5	448,5	158,8	10,54	18,93	458,0	161,0	8,66	20,62
0,848	0,152	485,9	143,6	424,1	161,7	12,71	12,59	432,5	165,7	11,00	15,38
0,873	0,127	452,9	158,7	406,7	159,5	10,19	0,53	414,4	164,5	8,51	3,64
0,910	0,090	423,3	160,9	379,0	148,4	10,47	7,77	384,9	154,0	9,08	4,31
0,934	0,066	387,9	149,4	360,4	135,4	7,11	9,39	364,9	140,5	5,95	5,95
0,952	0,048	357,0	130,3	345,8	122,0	3,13	6,37	348,4	125,7	2,39	3,53
1,000	0,000	304,3	73,8	304,3	73,8	0,00	0,00	304,3	73,8	0,00	0,00
DMR [%]						6,00	9,92	DMR [%]		5,10	10,01
Fração Molar		Propriedades		Propriedades		Desvio Médio [%]		Propriedades		Desvio Médio [%]	
CO <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>
0,000	1,000	615,2	25,3	615,2	25,3	0,00	0,00	615,2	25,3	0,00	0,00
0,192	0,808	599,3	47,4	604,0	42,2	0,79	11,01	605,2	41,8	0,99	11,81
0,398	0,602	579,0	72,2	585,8	67,9	1,17	5,92	588,1	68,3	1,57	5,41
0,615	0,385	562,9	96,7	548,3	113,6	2,61	17,48	554,9	112,0	1,42	15,85
0,741	0,259	544,5	117,6	505,9	152,2	7,09	29,45	515,1	152,0	5,41	29,30
0,795	0,205	522,8	138,8	479,5	168,2	8,29	21,22	489,0	169,9	6,47	22,42
0,849	0,151	490,9	161,8	442,8	178,6	9,80	10,35	454,6	182,5	7,40	12,79
0,880	0,121	458,5	174,0	418,9	177,5	8,62	1,99	427,5	183,2	6,75	5,30
0,902	0,098	427,9	175,3	398,3	170,7	6,93	2,64	406,1	177,5	5,09	1,22
0,932	0,068	400,1	166,4	370,2	152,6	7,46	8,33	376,1	159,6	5,99	4,13
0,955	0,045	372,0	151,5	348,1	130,7	6,43	13,70	351,6	135,9	5,49	10,26
0,967	0,033	349,2	128,6	338,8	120,2	2,98	6,49	340,1	122,9	2,61	4,46
1,000	0,000	304,3	73,8	304,3	73,8	0,00	0,00	304,3	73,8	0,00	0,00
DMR [%]						5,65	11,69	DMR [%]		4,47	11,18

Continuação da Tabela AII.1.

Fração Molar		Propriedades		Propriedades		Desvio Médio [%]		Propriedades		Desvio Médio [%]	
CO <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>
0,000	1,000	635,1	23,6	635,1	23,6	0,00	0,00	635,1	23,6	0,00	0,00
0,210	0,790	619,3	46,2	623,2	42,0	0,64	9,05	624,7	41,5	0,87	10,15
0,410	0,590	599,1	75,6	605,8	67,6	1,12	10,56	608,2	68,1	1,53	9,92
0,609	0,392	574,7	108,3	573,1	110,5	0,27	1,99	579,0	109,2	0,76	0,84
0,712	0,288	561,4	123,9	542,0	144,4	3,45	16,61	552,1	143,0	1,64	15,42
0,796	0,204	540,3	145,4	498,7	176,5	7,69	21,37	513,5	176,6	4,96	21,45
0,844	0,156	520,8	162,3	464,9	190,2	10,72	17,21	478,9	193,5	8,04	19,25
0,881	0,119	492,3	179,8	431,9	191,9	12,27	6,76	444,3	198,6	9,74	10,48
0,918	0,082	459,8	189,6	393,4	177,4	14,44	6,42	402,6	186,4	12,43	1,70
0,943	0,057	412,2	181,8	366,2	155,5	11,15	14,48	385,8	173,1	6,38	4,78
0,953	0,047	374,4	160,4	354,5	142,8	5,31	10,96	358,6	149,1	4,21	7,05
0,963	0,037	351,0	134,5	344,0	130,0	1,99	3,35	347,2	135,3	1,09	0,60
1,000	0,000	304,3	73,8	304,3	73,8	0,00	0,00	304,3	73,8	0,00	0,00
DMR [%]						6,28	10,79	DMR [%]		4,70	9,24
Fração Molar		Propriedades		Propriedades		Desvio Médio [%]		Propriedades		Desvio Médio [%]	
CO <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>
0,000	1,000	655,7	21,6	655,7	21,6	0,00	0,00	655,7	21,6	0,00	0,00
0,207	0,793	639,1	47,2	644,8	38,9	0,89	17,50	646,2	38,5	1,11	18,49
0,407	0,593	622,0	73,5	627,4	65,3	0,87	11,16	630,9	64,2	1,44	12,72
0,602	0,398	595,0	108,8	597,1	106,1	0,36	2,47	604,4	103,6	1,58	4,74
0,699	0,301	579,8	127,2	569,8	139,1	1,71	9,40	578,7	136,8	0,19	7,58
0,793	0,207	563,0	145,6	523,2	179,3	7,07	23,15	537,8	178,8	4,49	22,77
0,842	0,158	543,7	164,3	486,9	198,7	10,45	20,92	500,8	201,7	7,89	22,77
0,892	0,108	514,0	185,1	436,8	203,8	15,02	10,11	449,3	211,7	12,58	14,38
0,949	0,051	412,2	190,9	366,1	160,4	11,17	15,98	381,1	177,2	7,55	7,16
0,957	0,043	374,7	166,1	355,8	148,4	5,05	10,63	361,3	157,0	3,58	5,50
0,964	0,036	352,0	139,4	347,0	137,1	1,43	1,67	351,1	144,2	0,26	3,42
1,000	0,000	304,3	73,8	304,3	73,8	0,00	0,00	304,3	73,8	0,00	0,00
DMR [%]						5,4	12,3	DMR [%]		4,07	11,95

### ANEXO III

Tabela AIII.1 –  $T_c$  e  $P_c$  de misturas pseudo-ternárias de metanol/etanol + óleo de soja/coco/palma + CO<sub>2</sub> como co-solvente em 5 < RAO < 30 e 0 < RCA < 0,4.

RAO	RCA	Propriedades Críticas											
		MtOH + Soja		EtOH + Soja		MtOH + Coco		EtOH + Coco		MtOH + Palma		EtOH + Palma	
		$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]
5	0	849,5	114,7	838,7	111,9	791,9	110,0	780,9	104,1	838,7	112,9	826,7	108,8
	0,05	845,8	120,7	836,7	116,1	789,2	116,3	778,6	110,1	837,9	118,1	825,9	114,5
	0,1	843,2	126,0	832,4	122,1	785,8	121,6	774,6	115,3	832,2	124,9	821,8	120,2
	0,15	840,8	131,0	828,7	127,8	781,1	127,5	770,9	120,6	829,4	130,0	817,9	125,9
	0,2	835,6	137,7	823,7	134,1	777,9	132,5	767,0	125,7	825,7	135,7	813,2	131,9
	0,25	833,7	142,3	819,5	142,4	773,7	137,9	763,4	130,8	822,2	141,1	809,9	137,1
	0,3	829,3	150,7	818,8	143,9	768,7	143,8	758,7	136,1	817,9	147,0	805,9	142,6
	0,35	824,7	154,5	814,0	149,9	766,9	147,8	755,6	140,8	814,6	152,2	803,2	147,4
	0,4	823,4	161,3	811,2	154,8	761,6	153,6	750,5	146,1	810,9	157,6	798,2	153,3
10	0	743,3	157,9	726,3	143,9	691,9	139,9	680,5	122,9	732,1	152,7	717,9	138,9
	0,05	736,1	165,8	720,6	151,2	682,5	145,6	675,6	129,4	725,9	160,9	712,2	146,0
	0,1	729,4	172,7	711,9	157,8	681,0	151,5	668,4	135,5	720,4	167,6	707,3	152,4
	0,15	724,9	179,5	710,5	164,1	676,0	157,2	665,9	140,5	713,8	174,1	700,7	158,5
	0,2	718,4	185,9	703,5	170,2	669,5	162,7	662,4	145,9	708,8	180,5	696,7	164,4
	0,25	705,6	192,6	699,5	176,1	664,0	168,1	658,8	151,3	702,3	186,5	690,0	170,1
	0,3	706,3	198,4	692,8	182,0	659,0	173,3	652,0	155,8	697,5	192,4	685,3	175,7
	0,35	700,5	204,4	689,0	187,4	654,5	178,2	648,6	160,6	688,3	198,2	681,1	180,9
	0,4	695,6	209,9	686,1	193,1	649,4	182,8	644,4	165,3	686,0	203,4	674,4	186,0
15	0	675,6	160,7	661,4	140,9	637,9	135,3	629,1	116,1	665,1	154,3	655,6	133,0
	0,05	666,4	167,7	653,7	147,7	632,2	143,5	627,2	123,1	656,4	161,7	650,2	141,3
	0,1	663,6	174,7	647,1	153,0	626,6	148,4	620,3	129,0	652,5	167,6	643,2	146,8
	0,15	650,2	179,8	646,8	159,4	621,1	153,6	616,9	133,8	649,1	174,0	638,5	152,4
	0,2	648,7	185,8	639,9	164,4	615,9	158,5	611,7	138,6	641,8	179,1	634,8	157,6
	0,25	644,4	191,6	634,4	169,6	610,1	163,2	607,5	143,6	635,7	184,3	630,6	163,6
	0,3	631,4	195,7	629,4	173,8	606,5	167,8	602,9	147,6	632,1	189,6	620,7	167,9
	0,35	637,8	205,9	624,9	179,7	600,7	171,4	591,1	149,1	626,1	194,2	622,8	172,9
	0,4	628,8	206,8	610,5	180,0	591,5	173,8	586,0	150,1	621,2	198,7	608,3	174,6
20	0	634,4	152,1	624,4	130,0	605,1	128,4	601,3	107,9	626,4	145,0	618,3	123,9
	0,05	628,7	158,7	621,6	136,0	601,8	135,4	599,3	114,7	622,3	153,3	616,2	130,4
	0,1	621,5	163,8	611,0	139,5	596,9	140,6	594,4	119,7	616,6	158,7	611,1	136,0
	0,15	615,4	169,1	610,2	146,5	591,8	145,5	589,1	124,3	610,0	163,8	606,0	141,1
	0,2	609,8	174,2	605,4	151,8	586,6	149,2	584,6	128,8	604,3	167,7	601,2	146,1
	0,25	603,6	178,6	600,3	156,5	577,6	151,4	582,9	134,5	599,7	173,5	597,9	151,4
	0,3	599,9	183,8	590,2	158,6	573,7	157,7	578,7	138,4	589,2	174,2	588,1	153,5
	0,35	581,9	182,4	593,5	168,8	568,8	159,9	572,2	141,5	588,3	180,5	589,8	160,2
	0,4	589,1	191,8	586,9	169,7	567,2	164,6	568,4	145,2	585,3	185,1	582,9	163,4

Continuação da Tabela AIII.1.

RAO	RCA	Propriedades Críticas											
		MtOH + Soja		EtOH + Soja		MtOH + Coco		EtOH + Coco		MtOH + Palma		EtOH + Palma	
		$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]
25	0	609,3	142,2	604,4	119,0	586,1	120,8	584,3	101,1	603,1	138,0	598,9	114,0
	0,05	602,8	148,4	603,8	127,5	583,5	127,8	582,5	107,9	598,5	143,1	595,5	121,5
	0,1	597,2	153,8	597,9	132,5	577,4	132,3	576,8	112,3	593,1	148,5	589,8	126,5
	0,15	591,9	158,9	588,7	136,5	572,4	136,8	572,4	117,1	587,9	151,6	585,6	131,7
	0,2	586,6	163,8	580,8	139,6	569,7	142,1	562,3	118,9	582,7	156,3	583,1	137,5
	0,25	573,5	163,9	577,8	143,8	563,4	145,4	561,9	125,3	572,5	159,8	579,8	142,8
	0,3	572,9	174,0	575,3	150,5	561,2	150,2	560,6	130,1	571,9	166,1	572,7	145,5
	0,35	571,6	176,3	571,1	154,7	554,6	152,9	556,7	134,0	568,4	170,4	568,4	149,5
	0,4	567,0	180,0	567,1	158,7	550,5	156,4	553,1	137,7	563,8	173,9	564,5	153,5
30	0	591,2	134,1	588,8	111,2	574,7	115,7	573,3	96,0	587,0	130,0	584,7	107,7
	0,05	586,7	140,4	583,8	118,1	571,1	122,2	570,2	102,1	583,2	135,7	580,9	114,1
	0,1	580,4	145,0	579,2	123,5	565,0	126,4	565,7	107,0	578,0	140,8	576,6	119,4
	0,15	576,3	150,6	574,2	128,3	559,8	130,7	560,9	111,3	573,0	145,7	572,9	124,8
	0,2	570,6	154,8	570,3	133,4	557,3	138,3	557,9	116,3	565,0	148,4	567,5	136,7
	0,25	564,8	158,5	566,5	138,2	550,8	138,8	554,1	120,6	564,3	154,7	564,0	133,8
	0,3	560,0	162,5	561,2	141,8	548,2	143,5	550,1	124,5	558,9	158,4	559,8	137,9
	0,35	557,5	167,4	558,5	146,7	543,3	146,7	546,5	128,3	552,8	161,1	555,9	141,9
	0,4	553,1	171,1	554,3	150,5	539,4	150,1	543,1	132,0	550,7	165,8	552,0	145,7

Tabela AIII.2 –  $T_c$  e  $P_c$  de misturas pseudo-ternárias de metanol/etanol + óleo de soja/coco/palma + propano como co-solvente em  $5 < \text{RAO} < 30$  e  $0 < \text{RCA} < 0,4$ .

RAO	RCA	Propriedades Críticas											
		MtOH + Soja		EtOH + Soja		MtOH + Coco		EtOH + Coco		MtOH + Palma		EtOH + Palma	
		$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]
5	0	849,5	114,7	838,7	111,9	791,9	110,0	780,9	104,1	838,7	112,9	826,7	108,8
	0,05	843,9	121,0	832,7	114,8	786,9	114,8	774,8	108,1	834,2	116,8	820,6	113,7
	0,1	836,5	123,6	825,5	118,9	779,6	117,7	768,7	111,2	825,8	121,5	816,3	116,4
	0,15	828,6	128,4	819,3	122,5	773,6	120,6	762,0	114,3	823,5	125,8	808,3	120,5
	0,2	824,6	130,8	812,5	126,2	766,1	124,1	756,3	117,0	812,7	128,8	803,8	123,3
	0,25	818,5	134,3	806,7	129,4	760,8	126,7	750,8	119,5	808,4	131,3	795,2	126,5
	0,3	811,7	138,1	801,6	132,3	753,4	129,8	743,7	122,4	800,6	135,4	790,6	129,9
	0,35	804,9	141,9	793,1	135,3	749,8	131,7	737,9	124,9	794,6	138,5	784,5	132,8
	0,4	798,5	145,2	787,0	138,4	741,0	134,4	733,5	126,9	789,3	141,2	778,4	135,9
10	0	743,3	157,9	726,3	143,9	691,9	139,9	680,5	122,9	732,1	152,7	717,9	138,9
	0,05	730,2	162,4	712,2	147,1	683,3	141,1	674,9	125,3	720,8	156,6	711,4	142,2
	0,1	713,7	165,5	707,4	150,2	675,9	143,0	667,2	126,9	711,6	158,9	696,7	144,3
	0,15	704,5	167,5	702,9	151,4	666,5	144,2	658,9	128,5	707,0	160,9	692,7	145,8
	0,2	704,3	169,0	694,7	153,3	659,1	145,4	654,9	130,4	694,9	162,5	681,8	148,0
	0,25	694,8	170,9	684,0	155,3	653,0	146,5	646,8	131,0	687,8	164,2	678,5	149,2

*Continuação da Tabela AIII.2.*

RAO	RCA	Propriedades Críticas											
		MtOH + Soja		EtOH + Soja		MtOH + Coco		EtOH + Coco		MtOH + Palma		EtOH + Palma	
		$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]
10	0,3	687,0	172,5	677,0	156,4	646,0	147,4	641,1	132,3	681,8	165,6	669,2	150,2
	0,35	681,7	173,6	673,0	157,7	640,6	148,3	636,0	132,7	673,1	166,7	664,5	151,5
	0,4	671,9	174,7	665,6	158,4	633,2	148,7	629,1	133,7	666,8	167,9	657,1	152,3
	0	675,6	160,7	661,4	140,9	637,9	135,3	629,1	116,1	665,1	154,3	655,6	133,0
	0,05	659,1	162,9	654,4	141,5	631,3	137,7	623,8	118,1	657,0	156,9	647,8	135,7
	0,1	655,1	163,1	646,0	142,8	625,1	138,4	618,6	119,3	649,0	157,1	640,3	136,5
15	0,15	644,9	163,8	638,0	143,5	617,5	138,9	610,9	119,6	640,0	157,3	632,4	137,8
	0,2	637,2	164,1	632,4	144,5	612,3	139,2	605,5	121,3	633,8	157,4	626,3	138,6
	0,25	628,7	164,5	624,9	144,8	603,7	139,8	600,0	121,6	625,1	157,2	619,1	138,8
	0,3	624,0	164,8	615,9	145,4	596,8	139,8	594,3	122,1	617,9	157,1	614,8	138,9
	0,35	611,9	165,5	613,1	145,5	590,6	139,9	589,2	122,4	613,0	157,0	608,8	139,1
	0,4	607,2	165,7	604,3	146,1	587,5	140,0	584,4	122,7	605,2	157,0	602,3	138,8
20	0	634,4	152,1	624,4	130,0	605,1	128,4	601,3	107,9	626,4	145,0	618,3	123,9
	0,05	625,6	152,2	621,7	131,0	600,0	129,3	597,7	110,0	620,1	146,6	613,1	124,7
	0,1	619,1	152,7	611,6	131,1	594,2	129,7	591,6	110,5	611,9	146,2	608,2	125,9
	0,15	609,9	153,4	605,8	131,2	585,8	129,3	586,1	111,1	604,6	146,0	602,2	126,5
	0,2	607,7	153,5	599,4	131,4	580,7	129,0	579,4	111,4	601,1	145,8	594,7	126,7
	0,25	595,5	154,5	597,3	133,0	573,8	128,2	575,3	111,6	591,4	145,2	588,6	126,5
25	0,3	589,7	154,9	590,8	133,0	568,9	128,1	569,4	111,4	584,9	144,6	583,7	126,4
	0,35	582,9	155,4	583,5	133,1	562,7	127,3	566,8	111,2	578,9	143,9	578,2	126,2
	0,4	573,4	156,1	581,0	133,2	552,6	124,2	558,3	110,6	571,9	142,4	573,5	126,1
	0	609,1	142,2	604,4	119,0	586,1	120,8	584,3	101,1	603,1	138,0	598,9	114,0
	0,05	604,3	144,0	597,3	120,7	581,9	122,5	580,9	103,2	596,6	137,3	593,9	116,4
	0,1	597,2	146,5	589,9	121,6	575,6	122,3	575,0	103,5	589,0	136,5	587,1	116,4
30	0,15	589,5	149,2	586,9	122,0	569,6	122,0	569,4	103,7	582,5	136,1	581,3	116,5
	0,2	580,9	152,2	581,9	122,5	563,6	121,5	565,0	104,3	576,7	135,8	575,8	116,7
	0,25	573,0	155,0	572,4	123,5	557,1	120,5	559,0	105,2	570,4	135,1	570,2	116,7
	0,3	566,9	157,1	568,1	123,9	552,1	120,1	554,4	105,8	563,6	133,7	561,7	114,7
	0,35	560,8	159,3	562,1	124,5	546,5	119,2	548,7	106,6	556,3	131,7	560,0	114,4
	0,4	559,0	159,9	556,2	124,8	540,2	117,7	546,4	107,0	546,7	128,2	547,9	112,0
35	0	591,2	134,1	588,8	111,2	574,7	115,7	573,3	96,0	587,0	130,0	584,7	107,7
	0,05	590,0	136,6	582,1	112,6	568,5	116,4	569,8	97,9	581,4	129,8	579,7	109,0
	0,1	581,6	136,9	576,3	113,0	562,1	115,9	564,7	98,5	574,8	129,3	573,9	109,3
	0,15	576,3	137,1	570,7	113,2	557,3	115,6	559,5	98,8	568,6	128,8	568,3	109,6
	0,2	569,9	137,4	565,2	113,3	551,1	115,2	553,4	98,9	562,4	128,0	560,1	107,9
	0,25	564,0	137,6	559,8	113,5	546,4	114,9	549,4	98,9	557,1	127,6	557,1	109,1
40	0,3	560,0	137,8	553,9	113,7	542,2	114,8	545,1	99,2	551,5	126,7	548,2	106,4
	0,35	549,9	138,2	550,8	113,7	519,4	113,7	540,6	99,6	550,0	126,5	544,7	107,2
	0,4	549,0	138,2	546,4	113,7	532,4	113,2	538,0	99,8	541,7	125,1	543,6	108,8

Tabela AIII.3 –  $T_c$  e  $P_c$  de misturas pseudo-ternárias de metanol/etanol + óleo de soja/coco/palma + hexano como co-solvente em  $5 < \text{RAO} < 30$  e  $0 < \text{RCA} < 0,4$ .

RAO	RCA	Propriedades Críticas											
		MtOH + Soja		EtOH + Soja		MtOH + Coco		EtOH + Coco		MtOH + Palma		EtOH + Palma	
		$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]
5	0	849,5	114,7	838,7	111,9	791,9	110,0	780,9	104,1	838,7	112,9	826,7	108,8
	0,05	841,6	115,7	830,5	112,0	782,8	111,7	771,8	105,8	829,6	115,0	819,0	110,5
	0,1	832,5	116,9	821,0	113,2	775,0	111,6	763,9	105,4	820,5	116,2	811,5	110,9
	0,15	821,4	117,8	814,7	113,6	767,5	111,5	758,5	105,0	804,8	116,5	802,9	111,7
	0,2	814,4	119,4	804,4	114,8	760,5	111,3	751,7	104,7	804,8	117,2	793,8	112,4
	0,25	806,9	119,8	797,2	115,1	753,2	111,2	744,7	104,5	796,3	117,8	786,5	113,8
	0,3	798,8	120,5	788,9	115,6	746,1	110,9	738,2	104,1	790,3	117,7	780,3	112,6
	0,35	791,2	120,9	782,4	115,7	738,9	110,6	730,8	103,8	782,5	118,1	773,6	112,7
	0,4	784,6	121,0	774,5	115,6	733,5	110,0	725,2	103,2	778,0	117,8	767,9	112,6
	0	743,3	157,9	726,3	143,9	691,9	139,9	680,5	122,9	732,1	152,7	717,9	138,9
10	0,05	728,5	155,3	714,2	141,4	681,3	135,6	673,1	120,3	718,0	150,9	705,8	136,4
	0,1	717,0	152,3	706,3	138,6	675,8	132,3	668,1	117,7	713,6	147,4	697,6	133,4
	0,15	710,8	149,3	697,6	135,4	666,6	128,7	660,8	115,0	699,7	144,3	693,6	130,9
	0,2	700,7	146,0	688,5	132,5	662,9	126,0	654,4	111,6	692,8	141,1	683,9	127,6
	0,25	691,5	143,0	681,8	129,8	653,5	122,4	648,5	109,0	684,8	138,1	676,7	125,1
	0,3	683,4	140,0	675,8	127,2	649,6	120,0	643,1	107,0	678,7	135,4	670,6	122,2
	0,35	677,6	137,2	669,7	125,1	645,2	117,4	637,4	104,6	673,4	132,5	666,5	121,0
	0,4	671,8	134,5	664,0	122,8	638,2	114,3	634,0	102,0	664,6	129,7	657,9	117,5
	0	675,6	160,7	661,4	140,9	637,9	135,3	629,1	116,1	665,1	154,3	655,6	133,0
	0,05	684,2	159,4	654,2	135,2	632,0	132,7	624,5	112,8	657,6	150,3	646,7	130,1
15	0,1	656,8	150,3	645,8	131,0	624,8	126,6	618,8	108,9	657,0	147,7	641,2	125,3
	0,15	648,3	144,3	639,8	126,1	618,3	121,9	615,2	105,9	656,7	142,9	634,9	121,2
	0,2	641,1	139,3	633,4	123,0	613,1	118,6	609,5	102,3	634,5	133,8	628,7	118,2
	0,25	632,7	135,1	626,0	117,6	607,8	113,9	605,7	99,4	628,5	129,5	624,0	114,8
	0,3	628,9	130,8	623,7	115,2	603,7	110,4	601,7	96,6	622,4	126,1	619,6	110,8
	0,35	621,6	127,0	617,0	111,3	599,6	107,1	599,1	94,4	618,7	122,0	614,7	107,6
	0,4	617,7	123,8	613,7	108,7	596,7	104,4	595,2	91,9	613,0	118,1	610,6	104,8
	0	634,4	152,1	624,4	130,0	605,1	128,4	601,3	107,9	626,4	145,0	618,3	123,9
	0,05	622,1	143,8	617,4	123,4	601,5	123,6	597,2	104,2	621,0	140,1	615,2	119,5
	0,1	619,9	139,5	613,6	119,4	597,2	118,9	594,1	100,9	615,2	134,4	609,5	114,8
20	0,15	612,5	133,3	608,6	115,1	591,9	113,9	589,8	97,3	608,3	128,6	605,6	111,1
	0,2	607,0	128,3	603,3	110,9	588,2	110,0	586,5	94,2	604,2	124,2	601,5	107,6
	0,25	600,9	123,1	597,5	106,5	583,9	105,9	583,6	91,5	598,1	119,2	596,8	103,8
	0,3	598,6	120,0	594,5	103,6	580,2	102,4	580,2	88,7	592,8	114,7	592,3	100,3
	0,35	592,6	115,1	590,5	100,3	576,7	99,0	577,4	86,3	590,1	111,5	588,9	97,4
	0,4	590,0	112,1	586,2	97,0	574,4	96,3	575,2	84,3	586,9	108,2	584,7	94,1

Continuação da Tabela AIII.3.

RAO	RCA	Propriedades Críticas											
		MtOH + Soja		EtOH + Soja		MtOH + Coco		EtOH + Coco		MtOH + Palma		EtOH + Palma	
		$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]
25	0	609,3	142,2	604,4	119,0	586,1	120,8	584,3	101,1	603,1	138,0	598,9	114,0
	0,05	602,2	135,8	597,7	114,7	582,9	116,5	582,8	98,5	598,1	131,0	594,7	110,6
	0,1	596,3	129,6	592,4	109,7	578,6	111,5	579,3	94,9	592,3	125,0	590,6	106,4
	0,15	591,8	124,4	588,1	105,5	575,7	107,5	574,8	90,9	587,2	119,5	585,3	101,8
	0,2	585,5	118,6	584,0	101,6	571,3	103,0	572,5	88,3	583,7	115,2	582,0	98,5
	0,25	581,9	114,3	580,0	97,9	567,3	98,9	570,1	85,8	579,6	110,8	577,9	94,8
	0,3	580,1	110,9	577,1	94,9	566,1	96,3	567,2	83,0	576,4	107,1	574,8	91,8
	0,35	574,3	106,2	573,9	91,9	562,7	92,9	564,7	80,7	573,1	103,5	572,0	89,1
	0,4	572,1	103,3	570,8	89,0	560,6	90,2	562,2	78,3	568,9	99,6	569,8	86,8
30	0	591,2	134,1	588,8	111,2	574,7	115,7	573,3	96,0	587,0	130,0	584,7	107,7
	0,05	586,7	128,2	583,5	107,1	571,6	111,5	571,9	93,4	583,2	123,8	582,8	104,8
	0,1	581,2	121,9	579,5	102,8	567,1	106,3	568,3	89,7	579,1	118,5	577,7	99,8
	0,15	576,4	116,4	575,4	98,6	563,4	101,8	565,3	86,5	574,6	113,3	574,2	96,0
	0,2	572,4	111,6	571,9	94,9	560,9	98,1	561,3	82,9	570,8	108,6	570,6	92,4
	0,25	568,9	107,3	568,8	91,6	558,3	94,6	559,7	80,7	567,7	104,6	568,3	89,7
	0,3	565,3	103,2	565,6	88,5	555,4	91,2	557,7	78,4	563,5	100,3	566,2	88,0
	0,35	561,9	99,3	564,7	88,6	553,5	88,5	554,7	75,8	560,6	96,9	562,7	84,0
	0,4	560,2	96,6	560,5	86,2	551,0	85,5	553,8	74,2	557,9	93,6	562,0	84,0

Tabela AIII.4 –  $T_c$  e  $P_c$  de misturas pseudo-ternárias de metanol/etanol + óleo de soja/coco/palma + ciclo-hexano como co-solvente em  $5 < \text{RAO} < 30$  e  $0 < \text{RCA} < 0,4$ .

RAO	RCA	Propriedades Críticas											
		MtOH + Soja		EtOH + Soja		MtOH + Coco		EtOH + Coco		MtOH + Palma		EtOH + Palma	
		$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]
5	0	849,5	114,7	838,7	111,9	791,9	110,0	780,9	104,1	838,7	112,9	826,7	108,8
	0,05	840,6	115,7	830,3	111,9	784,1	110,9	775,1	104,6	830,6	114,0	819,6	110,2
	0,1	832,1	116,4	821,3	112,5	777,7	110,2	767,9	104,0	822,5	114,4	812,4	110,0
	0,15	828,1	115,2	814,4	112,5	770,0	109,9	761,8	103,6	815,5	114,2	805,4	109,9
	0,2	819,7	115,8	807,2	112,6	766,3	108,6	754,0	103,2	808,3	114,2	798,5	109,8
	0,25	811,5	116,2	801,3	115,6	757,1	108,7	749,3	102,3	801,6	114,1	792,2	109,6
	0,3	806,4	115,9	795,5	111,9	753,7	107,6	745,1	101,6	794,3	114,2	786,3	109,3
	0,35	797,7	116,3	789,2	111,7	747,5	107,1	738,4	101,0	789,4	113,6	779,3	109,1
	0,4	793,7	115,7	783,3	111,4	743,4	106,8	733,1	100,3	783,8	113,1	772,8	109,0
10	0	743,3	157,9	726,3	143,9	691,9	139,9	680,5	122,9	732,1	152,7	717,9	138,9
	0,05	732,6	154,4	716,3	141,0	684,2	135,0	677,9	120,7	722,8	149,7	707,6	136,1
	0,1	722,6	150,4	713,9	137,6	679,3	131,1	670,4	116,8	714,0	145,7	701,3	132,5
	0,15	715,4	146,7	707,8	134,3	674,5	127,4	666,4	113,9	708,1	141,9	697,5	129,3
	0,2	709,9	143,0	701,0	131,4	668,9	124,1	662,7	111,1	701,9	138,5	690,7	126,1
	0,25	702,3	139,9	692,9	127,8	666,1	121,1	658,6	108,5	695,5	135,3	685,1	123,2

Continuação da Tabela AIII.4.

RAO	RCA	Propriedades Críticas											
		MtOH + Soja		EtOH + Soja		MtOH + Coco		EtOH + Coco		MtOH + Palma		EtOH + Palma	
		$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]
10	0,3	697,3	136,7	688,1	125,1	660,3	118,2	654,0	106,4	690,2	132,2	682,6	120,5
	0,35	692,8	133,8	684,2	122,7	658,6	115,7	652,1	104,0	684,9	129,3	678,1	118,0
	0,4	687,6	131,0	680,5	120,0	654,9	112,9	648,3	101,8	678,7	127,2	674,1	115,6
	0	675,6	160,7	661,4	140,9	637,9	135,3	629,1	116,1	665,1	154,3	655,6	133,0
	0,05	669,4	155,7	654,7	135,4	633,4	131,3	628,2	113,5	659,4	149,1	651,0	129,9
	0,1	662,6	149,8	652,0	130,5	631,0	127,4	624,5	109,7	654,3	143,5	646,8	125,5
	0,15	656,4	143,7	648,5	126,4	628,1	122,5	622,5	106,6	651,4	138,3	643,6	121,7
15	0,2	653,8	139,8	646,5	123,2	624,6	118,5	619,1	103,3	645,1	133,9	640,2	118,1
	0,25	649,2	134,4	641,1	119,7	622,3	115,1	616,9	100,7	641,8	129,9	635,9	115,3
	0,3	643,9	130,8	638,3	115,9	620,1	112,8	616,0	98,5	639,5	126,5	634,0	111,7
	0,35	641,5	126,7	636,0	113,1	616,4	108,7	613,9	96,2	637,8	122,6	631,9	109,1
	0,4	638,7	123,5	630,2	109,4	615,7	106,4	612,6	94,3	634,2	119,3	629,0	106,4
20	0	634,4	152,1	624,4	130,0	605,1	128,4	601,3	107,9	626,4	145,0	618,3	123,9
	0,05	631,2	146,1	621,4	124,3	605,9	124,4	601,3	105,4	624,0	140,0	618,1	120,0
	0,1	625,8	139,5	620,6	120,7	603,6	119,7	599,7	102,1	620,9	135,4	615,1	115,6
	0,15	624,4	134,9	617,9	116,7	601,7	115,6	598,0	99,0	619,0	130,8	613,8	112,3
	0,2	621,0	130,0	614,5	112,6	599,8	111,8	597,2	96,5	617,2	125,7	610,9	108,6
	0,25	618,6	125,8	613,1	109,6	598,8	108,6	595,2	93,8	614,9	121,7	610,2	106,0
	0,3	616,1	121,9	609,8	106,1	596,0	105,2	595,0	92,0	612,6	118,0	608,5	103,2
25	0,35	614,5	118,6	610,2	104,3	593,9	102,1	593,4	89,7	610,8	114,7	606,4	100,5
	0,4	612,1	116,1	607,8	101,5	593,0	99,7	592,2	87,7	608,7	111,6	604,9	98,2
	0	609,3	142,2	604,4	119,0	586,1	120,8	584,3	101,1	603,1	138,0	598,9	114,0
	0,05	605,7	136,3	601,2	115,6	587,3	117,7	585,2	99,1	601,8	131,6	598,3	111,7
	0,1	604,2	131,2	600,3	111,9	585,9	113,3	584,9	96,3	599,9	126,5	596,2	107,7
30	0,15	602,7	126,5	598,6	108,3	584,9	109,5	583,7	93,4	598,3	121,9	595,5	104,6
	0,2	601,1	122,1	596,8	104,9	584,5	106,3	583,2	91,1	596,7	117,8	594,7	101,8
	0,25	599,6	118,3	595,7	102,1	583,4	103,0	582,2	88,7	596,5	114,7	593,5	99,0
	0,3	598,5	115,0	594,2	99,3	582,8	100,4	582,0	87,0	594,0	110,8	591,1	95,9
	0,35	596,5	111,4	593,4	97,0	580,8	97,3	580,7	84,8	594,5	108,4	591,2	94,1
35	0,4	595,6	108,6	592,4	94,8	581,0	95,3	580,1	83,1	592,7	105,4	590,3	92,0
	0	591,2	134,1	588,8	111,2	574,7	115,7	573,3	96,0	587,0	130,0	584,7	107,7
	0,05	591,3	129,4	587,2	108,5	575,6	112,7	574,7	94,4	587,3	124,8	584,6	104,9
	0,1	588,7	123,8	586,0	104,7	579,3	108,9	574,0	91,5	586,6	120,3	583,3	101,3
	0,15	587,5	119,3	586,3	102,2	574,1	104,9	573,6	89,0	585,0	115,8	582,8	98,4
	0,2	586,6	115,3	585,2	99,1	573,2	101,6	573,1	86,7	584,8	112,3	582,7	96,0
	0,25	585,1	111,5	584,3	96,4	572,0	98,4	572,9	84,7	583,8	108,9	581,1	93,1
40	0,3	584,2	108,3	583,7	94,1	571,6	95,8	572,9	83,1	581,6	105,1	581,3	91,3
	0,35	583,5	105,4	582,6	91,7	572,7	94,0	571,0	80,6	582,2	102,9	581,0	89,3
	0,4	582,9	102,7	582,5	90,0	570,9	91,2	570,5	79,0	580,5	99,9	580,0	87,2

Tabela AIII.5 –  $T_c$  e  $P_c$  de misturas pseudo-ternárias de metanol/etanol + óleo de soja/coco/palma + tolueno como co-solvente em  $5 < \text{RAO} < 30$  e  $0 < \text{RCA} < 0,4$ .

RAO	RCA	Propriedades Críticas											
		MtOH + Soja		EtOH + Soja		MtOH + Coco		EtOH + Coco		MtOH + Palma		EtOH + Palma	
		$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]
5	0	849,5	114,7	838,7	111,9	791,9	110,0	780,9	104,1	838,7	112,9	826,7	108,8
	0,05	841,2	115,5	828,6	112,6	780,9	117,3	772,2	104,0	833,3	113,0	819,4	109,5
	0,1	835,4	115,4	822,2	111,7	773,4	116,2	767,4	103,0	823,9	112,7	814,1	108,4
	0,15	825,3	115,3	814,8	111,3	767,7	114,6	763,0	101,7	817,9	111,9	803,6	108,2
	0,2	817,9	115,1	809,7	110,4	760,7	113,5	755,3	100,9	809,5	111,9	798,5	107,7
	0,25	811,3	114,5	803,7	109,8	756,1	111,9	752,1	99,5	802,4	111,5	791,8	107,1
	0,3	805,1	113,8	794,7	109,0	750,4	110,7	745,7	98,6	796,3	110,8	788,1	106,1
	0,35	799,3	113,2	791,4	108,7	746,9	109,2	740,5	97,6	789,9	110,2	781,5	105,4
	0,4	793,5	112,5	784,6	108,1	741,5	107,9	737,0	96,5	783,7	109,6	775,9	104,7
	0	743,3	157,9	726,3	143,9	691,9	139,9	680,5	122,9	732,1	152,7	717,9	138,9
10	0,05	729,0	154,5	717,0	140,6	687,7	134,1	676,5	119,3	720,3	149,1	709,2	134,9
	0,1	724,6	149,3	711,5	136,2	681,9	129,5	672,7	115,5	716,3	143,9	705,0	130,7
	0,15	718,1	144,8	706,8	132,2	678,8	125,3	669,0	112,0	713,8	139,5	702,4	126,9
	0,2	714,0	140,5	703,2	128,4	675,1	121,5	666,7	108,7	704,5	135,4	696,9	123,5
	0,25	709,5	136,7	696,5	124,9	670,8	118,1	664,8	105,9	702,8	131,7	690,9	119,9
	0,3	703,2	133,1	694,3	121,9	667,1	114,8	661,8	103,2	696,6	128,1	687,3	116,9
	0,35	698,6	129,7	689,2	118,9	665,0	112,0	659,1	100,8	694,1	125,0	684,4	113,9
	0,4	698,0	127,0	686,9	116,2	663,4	109,1	657,3	98,6	690,0	122,2	680,5	111,5
	0	675,6	160,7	661,4	140,9	637,9	135,3	629,1	116,1	665,1	154,3	655,6	133,0
	0,05	667,8	154,6	658,6	135,1	637,4	131,4	628,9	112,6	662,1	148,5	653,0	129,2
15	0,1	664,7	147,9	655,7	130,8	633,5	125,5	627,9	109,7	658,6	141,8	650,6	124,5
	0,15	659,7	142,1	653,1	125,9	632,3	120,9	627,6	105,4	655,9	137,2	646,9	119,7
	0,2	657,9	137,1	650,5	120,3	629,5	116,6	625,7	102,1	651,6	131,6	645,7	116,0
	0,25	657,4	133,0	649,6	117,7	629,6	113,1	624,8	99,2	651,0	127,3	643,8	112,4
	0,3	652,5	128,2	646,5	113,8	628,7	109,8	622,6	98,2	649,0	123,7	641,1	109,0
	0,35	651,4	124,5	645,1	110,9	627,7	106,8	621,8	94,2	646,4	119,3	639,9	106,1
	0,4	649,4	120,5	642,7	108,5	626,8	104,0	621,6	91,9	647,0	117,5	638,7	103,5
	0	634,4	152,1	624,4	130,0	605,1	128,4	601,3	107,9	626,4	145,0	618,3	123,9
	0,05	631,4	145,5	625,4	125,2	610,9	125,0	603,8	105,3	628,4	140,4	620,4	119,6
	0,1	630,9	140,4	622,7	119,7	607,7	118,6	603,5	101,5	625,5	133,8	619,8	115,1
20	0,15	627,9	133,4	622,9	116,0	607,2	114,7	603,5	98,6	624,9	129,2	619,6	111,5
	0,2	628,2	129,0	621,5	112,0	606,8	110,8	603,4	95,7	624,0	124,1	618,2	107,6
	0,25	627,2	124,5	620,3	108,3	606,3	107,5	603,3	93,0	623,6	120,1	617,8	104,5
	0,3	626,1	120,6	620,2	105,5	606,1	104,2	603,2	90,7	622,2	116,1	616,8	101,3
	0,35	624,9	116,8	620,1	102,9	606,1	101,2	603,2	88,6	621,1	112,6	616,6	99,1
	0,4	624,0	113,4	619,3	100,3	606,0	98,7	603,1	86,6	620,5	109,5	616,2	96,6

*Continuação da Tabela AIII.5.*

RAO	RCA	Propriedades Críticas											
		MtOH + Soja		EtOH + Soja		MtOH + Coco		EtOH + Coco		MtOH + Palma		EtOH + Palma	
		$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]
25	0	609,3	142,2	604,4	119,0	586,1	120,8	584,3	101,1	603,1	138,0	598,9	114,0
	0,05	607,9	135,9	603,3	115,2	591,8	117,8	587,6	99,0	604,3	131,5	599,6	111,0
	0,1	608,2	130,5	604,5	111,6	591,6	113,3	588,4	95,9	605,2	126,5	600,2	107,8
	0,15	609,3	125,9	604,8	108,0	591,5	108,8	588,7	92,9	605,3	121,7	600,4	103,8
	0,2	609,1	121,5	604,5	104,4	591,3	105,6	590,1	90,7	605,7	117,6	600,5	101,3
	0,25	608,6	117,3	604,5	101,4	591,2	102,6	590,1	88,2	605,9	113,9	601,3	98,2
	0,3	608,9	113,7	602,9	98,0	591,1	99,7	590,4	85,7	604,2	109,7	601,9	95,7
	0,35	608,5	110,3	602,7	95,8	591,1	96,7	591,0	83,8	604,1	106,6	602,0	92,8
	0,4	607,5	107,0	602,5	94,3	591,0	94,2	591,8	82,6	603,6	103,6	602,4	91,3
30	0	591,2	134,1	588,8	111,2	574,7	115,7	573,3	96,0	587,0	130,0	584,7	107,7
	0,05	592,7	129,4	588,8	108,4	577,9	113,2	577,1	94,4	589,5	124,7	587,6	105,1
	0,1	593,6	124,3	589,7	104,8	578,1	108,1	578,8	90,9	590,4	119,9	588,5	101,1
	0,15	594,3	119,7	590,7	101,5	580,3	105,0	579,4	89,0	592,5	116,2	589,1	98,8
	0,2	595,8	116,1	590,9	98,4	580,8	101,3	579,9	86,2	592,9	112,2	589,3	95,4
	0,25	595,6	112,3	593,1	96,5	581,4	98,4	580,7	84,5	592,9	108,3	589,5	92,7
	0,3	595,2	108,4	592,8	93,3	582,2	95,8	580,9	82,3	594,0	105,5	590,1	90,4
	0,35	594,6	105,4	592,6	91,0	582,9	93,3	581,8	80,6	593,1	102,1	590,5	88,4
	0,4	594,1	102,5	592,2	89,0	584,7	91,4	582,4	78,9	593,4	99,4	591,1	86,4