



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NATHAN SOMBRA EVANGELISTA

**AVALIAÇÃO DE MODELOS PREDITIVOS PARA A ESTIMATIVA DE
PROPRIEDADES FÍSICAS DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS**

FORTALEZA

2018

NATHAN SOMBRA EVANGELISTA

AVALIAÇÃO DE MODELOS PREDITIVOS PARA A ESTIMATIVA DE
PROPRIEDADES FÍSICAS DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana

Coorientador: Prof. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- E92a Evangelista, Nathan Sombra.
Avaliação de modelos preditivos para a estimativa de propriedades físicas de ésteres de ácidos graxos / Nathan Sombra Evangelista. – 2018.
115 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant’Ana.
Coorientação: Prof. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo.
1. Ésteres alquílicos de ácidos graxos.. 2. Estimativa de propriedades.. 3. Contribuição de Grupos. 4. Princípio dos Estados Correspondentes. 5. Biodiesel. I. Título

CDD 660

NATHAN SOMBRA EVANGELISTA

AVALIAÇÃO DE MODELOS PREDITIVOS PARA A ESTIMATIVA DE
PROPRIEDADES FÍSICAS DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos

Aprovado em: 22/02/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Moisés Bastos Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rafael Barbosa Rios
Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

Dr. Adriano Henrique Soares de Oliveira
Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS)

Aos meus pais, como uma humilde forma de retribuir todo o esforço dedicado à minha educação.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, por tudo que fizeram por mim ao longo da vida, em especial aos meus pais e à minha prima em segundo grau Zeile.

À minha namorada Ana Beatriz, por todo o amor e incentivo para que eu siga em busca dos meus objetivos.

Ao professor Hosiberto, pela paciência e orientação durante a minha trajetória acadêmica. Agradeço também pela oportunidade de trabalhar no Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada.

Ao professor e grande amigo Frederico, pela ajuda durante a realização deste trabalho. Mais importante, agradeço por ter me mostrado que a pesquisa pode ser uma tarefa divertida, o que culminou na minha decisão de seguir a carreira acadêmica.

“A demanda por um modelo completo e consistente que se ajuste aos dados é uma relíquia de uma visão pré-científica do mundo.”

Sean Carroll

RESUMO

O conhecimento de propriedades físico-químicas de ésteres alquílicos de ácidos graxos é crucial para o projeto e otimização de processos envolvendo biodiesel. Dentre tais, são de grande relevância a temperatura normal de ebulição, temperatura e pressão críticas, fator acêntrico, pressão de vapor e entalpia de vaporização. Embora já existam dados confiáveis destas propriedades para alguns ésteres, suas determinações experimentais são dispendiosas e requerem muito esforço, dada a dificuldade de obter os compostos na forma pura e de levá-los a condições severas de temperatura. Desta forma, torna-se necessária a aplicação de modelos termodinâmicos. Neste trabalho, avaliou-se meticulosamente diversos métodos preditivos capazes de estimar as propriedades anteriores para ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos. Todos os métodos estudados são baseados no conceito de Contribuição de Grupos ou no Princípio dos Estados Correspondentes. A acurácia dos modelos foi analisada confrontando-se os valores calculados com dados experimentais obtidos da literatura. Especificamente para a temperatura normal de ebulição, a temperatura crítica, a pressão crítica e o fator acêntrico, foi analisada a plausibilidade de combinação dos valores estimados e experimentais considerando o comportamento físico esperado para pares de ésteres correspondentes e para ésteres pertencentes às mesmas séries homólogas. Os resultados para pressão de vapor indicam que os modelos podem gerar resultados fora dos limites aceitáveis para os cálculos de engenharia. Desta forma, foram propostas correlações de Antoine e de Wagner para diferentes ésteres. As constantes de Wagner foram obtidas por uma metodologia especial, que permite as suas extrapolações para além dos intervalos de temperaturas utilizados na regressão. Uma análise comparativa dos parâmetros aqui propostos frente àqueles reportados por outros autores encoraja o uso dos novos valores em aplicações futuras. Para todas as propriedades, espera-se que os resultados deste trabalho sirvam como um guia para selecionar modelos termodinâmicos em simulações de processo envolvendo biodiesel.

Palavras-chave: Ésteres alquílicos de ácidos graxos. Estimativa de propriedades. Contribuição de Grupos. Princípio dos Estados Correspondentes. Biodiesel.

ABSTRACT

To design and optimize processes involving biodiesel, knowledge of a variety of physicochemical properties of fatty acid alkyl esters is crucial. Among these properties, the following ones are of great importance: normal boiling temperature, critical temperature, critical pressure, acentric factor, vapor pressure, and enthalpy of vaporization. Although reliable data are already available for some esters, experimental determination of these properties for all the existing biodiesel components is an expensive and hard task. The reasons include the difficulty in obtaining the esters in pure forms and in carrying out the experiments, because these substances degrade at severe temperatures. Hence, the application of thermodynamic models becomes essential. In this work, predictive models capable of estimating the previous properties for fatty acid methyl esters and fatty acid ethyl esters have been meticulously compared. All the models studied are based on the Group Contribution concept or on the Corresponding States Principle. The accuracy of each model was tested by comparing its output values to experimental data obtained in a literature survey. Specifically for normal boiling temperature, critical temperature, critical pressure, and acentric factor, the estimation models were also tested in terms of the plausibility of combining experimental and calculated values without violating the expected physical behavior for corresponding pairs of esters and for esters belonging to the same homologous series. The results for vapor pressures indicate that the models may generate estimates outside the desirable accuracy for engineering calculations. For this reason, component-specific parameters for Antoine and Wagner vapor pressure correlations have been proposed. The Wagner constants were generated by using a special methodology, which allows their extrapolations beyond the limits used in the data correlation. A comparative analysis of the results produced by the proposed parameters and by others available in the literature encourages the use of this work's values in future applications. For all properties, it is expected that the reported results become a guidance for selecting thermodynamic models in process simulation involving biodiesel.

Keywords: Fatty acid alkyl esters. Property estimation. Group Contribution. Corresponding States Principle. Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Exemplos de ésteres de ácidos graxos encontrados em biodieseis metílicos.....	19
Figura 2.2 – Diagrama simplificado de uma reação de transesterificação.	20
Figura 2.3 – Diferentes níveis do conceito de contribuição de grupos.	23
Figura 2.4 – A mistura interpretada como uma solução de grupos funcionais.	24
Figura 3.1 – Fluxograma: Etapa 1 (análise da acurácia dos modelos).	47
Figura 3.2 – Fluxograma: Etapa 2 (análise da consistência dos conjuntos de dados combinados).	47
Figura 3.3 – Fluxograma: metodologia para geração das constantes de Antoine.	49
Figura 3.4 – Fluxograma: metodologia para geração das constantes de Wagner.	51
Figura 4.1 – Base de compostos utilizada neste trabalho.	56
Figura 4.2 – Formulário para adição de compostos.	57
Figura 4.3 – Formulário para edição de compostos.	57
Figura 4.4 – Formulário para fragmentação das estruturas dos compostos.....	58
Figura 4.5 – Formulário para criação de listas de compostos.....	59
Figura 4.6 – Informações dos compostos impressas na planilha eletrônica.	60
Figura 4.7 – Sintaxe da função "Tc_MP".	60
Figura 4.8 – Inspeccionando os parâmetros de entrada da função "Tc_MP".	60
Figura 4.9 – Aplicando a função "Tc_MP".	60
Figura 4.10 – A utilização das ferramentas computacionais para geração das correlações.	61

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1.1 – Projeções para o consumo mundial de energia até 2040.....	16
Gráfico 1.2 – Projeções para o consumo mundial de energia por setor até 2040.	17
Gráfico 2.1 – Comportamento PVT (coordenadas reduzidas) para o CH ₄ (○) e N ₂ (●).	25
Gráfico 3.1 – Comportamento “T _b vs nca” de ésteres saturados: dados estimados - SB (ME)/CG (EE).	32
Gráfico 3.2 – Comportamento T _b vs nca” de ésteres metílicos saturados: dados experimentais (usados por do Carmo <i>et al.</i> (2015)) e estimados (CG).....	34
Gráfico 3.3 – Comportamento “T _b vs nca” de ésteres metílicos saturados: dados experimentais utilizados.	41
Gráfico 5.1 – Distribuição de %DMRA para os pacotes mais exatos (T _b).....	64
Gráfico 5.2 – Comportamento “T _b vs nca” de ésteres saturados: valores recomendados.	65
Gráfico 5.3 – Comportamento “T _c vs nca” de ésteres metílicos saturados: valores recomendados.	68
Gráfico 5.4 – Comportamento “T _c vs nca” de ésteres etílicos saturados: valores recomendados.	69
Gráfico 5.5 – Comportamento “T _c /T _b vs nca” de ésteres metílicos saturados: valores recomendados.....	69
Gráfico 5.6 – Comportamento “T _c /T _b vs nca” de ésteres etílicos saturados: valores recomendados.....	70
Gráfico 5.7 – Comportamento “P _c vs nca” de ésteres saturados: valores recomendados.....	72
Gráfico 5.8 – Comportamento “(MM/P _c) ^{0.5} vs nca” de ésteres metílicos saturados: valores recomendados.	73
Gráfico 5.9 – Comportamento “(MM/P _c) ^{0.5} vs nca” de ésteres etílicos saturados: valores recomendados.	73
Gráfico 5.10 – Distribuição de %DMRA para pacotes mais exatos (ω).	75
Gráfico 5.11 – Comportamento “ω vs nca” de ésteres saturados: dados estimados - CG/SYP (ME) e CG (EE)...	76
Gráfico 5.12 – Quantidade (%) de dados utilizados nos testes dos métodos (P _{vap}).	77
Gráfico 5.13 – Percentual de estimativas falhas geradas pelos métodos (P _{vap}).	80
Gráfico 5.14 – Distribuição de %DR para os métodos avaliados (P _{vap}).....	82
Gráfico 5.15 – Quantidade (%) de dados utilizados nos testes dos métodos (ΔH _v).....	83
Gráfico 5.16 – Distribuição de %DR para os métodos avaliados (ΔH _v).	87
Gráfico 5.17 – Amplitudes dos intervalos de validade das correlações: ésteres metílicos.....	90
Gráfico 5.18 – Amplitudes dos intervalos de validade das correlações: ésteres etílicos.....	90
Gráfico 5.19 – Distribuição de %DMRA para as correlações propostas neste trabalho.	92
Gráfico 5.20 – Quantidade (%) de dados utilizados nos testes das correlações (ΔH _v).	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Exemplos de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.....	20
Tabela 3.1 – Métodos avaliados para estimativas de T_b	28
Tabela 3.2 – Métodos avaliados para estimativas de T_c	28
Tabela 3.3 – Métodos avaliados para estimativas de P_c	29
Tabela 3.4 – Métodos avaliados para estimativas de ω	29
Tabela 3.5 – Combinações de modelos avaliados por García <i>et al.</i> (2012).....	31
Tabela 3.6 – Modelos recomendados por do Carmo <i>et al.</i> (2015).....	33
Tabela 3.7 – Métodos avaliados para estimativas de P_{vap}	34
Tabela 3.8 – Métodos avaliados para estimativas de ΔH_v	35
Tabela 3.9 – Dados experimentais de constantes físicas de ésteres metílicos e etílicos.....	40
Tabela 3.10 – Sumário do banco de dados de P_{vap}	42
Tabela 3.11 – Sumário do banco de dados de ΔH_v	43
Tabela 3.12 – Parâmetros de correlações de P_{vap} disponíveis na literatura.....	53
Tabela 4.1 – Status atual da ferramenta OCTOPUS: modelos e propriedades.....	55
Tabela 5.1 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (T_b).....	62
Tabela 5.2 – Análise da consistência dos pacotes mais exatos (T_b).....	64
Tabela 5.3 – Acurácia dos pacotes aprovados nos testes de consistência (T_b).....	65
Tabela 5.4 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (T_c) - Parte 1.....	66
Tabela 5.5 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (T_c) - Parte 2.....	66
Tabela 5.6 – Acurácia dos pacotes aprovados nos testes de consistência (T_c).....	68
Tabela 5.7 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (P_c).....	70
Tabela 5.8 – Análise de consistência: pacote JR/MP.....	72
Tabela 5.9 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (ω).....	74
Tabela 5.10 – Acurácia dos pacotes aprovados no teste de consistência alternativo (ω).....	76
Tabela 5.11 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (P_{vap}) - Parte 1: modelos de CG.....	78
Tabela 5.12 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (P_{vap}) - Parte 2: modelos baseados no PEC.....	78
Tabela 5.13 – Valores de %DMRA em diferentes regiões de pressão de vapor.....	81
Tabela 5.14 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (ΔH_v) - Parte 1: modelos de CG.....	84
Tabela 5.15 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (ΔH_v) - Parte 2: modelos baseados no PEC.....	85
Tabela 5.16 – Parâmetros de Antoine obtidos neste trabalho.....	88
Tabela 5.17 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas pelas correlações (P_{vap}).....	89
Tabela 5.18 – Parâmetros de Wagner obtidos neste trabalho.....	91
Tabela 5.19 – Resultados do teste de extrapolação dos parâmetros (parte 1).....	93
Tabela 5.20 – Resultados do teste de extrapolação dos parâmetros (parte 2).....	94
Tabela 5.21 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas pelas correlações (ΔH_v).....	95
Tabela 5.22 – Métodos recomendados para estimativas das constantes físicas.....	97
Tabela 5.23 – Métodos recomendados para estimativa de entalpia de vaporização.....	97

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

CGR	Contribuição de Grupos
%DMRA	Desvio médio relativo absoluto (percentual)
%DR	Desvio relativo (percentual)
%DRA	Desvio relativo absoluto (percentual)
EE	Éster etílico (etil-éster)
%EF	Estimativas falhas (percentual)
EM	Estrutura molecular
ME	Éster metílico (metil-éster)
MM	Massa molar
nca	Número de átomos de carbono na cadeia proveniente do ácido graxo
$N_{\text{dados,est}}$	Número de dados estimados
$N_{\text{dados,exp}}$	Número de dados experimentais
$N_{\text{dados,pexp}}$	Número de dados pseudo-experimentais
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
P	Pressão
P_c	Pressão crítica
PEC	Princípio dos Estados Correspondentes
P_{vap}	Pressão de vapor
$P_{\text{vap,r}}$	Pressão de vapor reduzida
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
T_b	Temperatura normal de ebulição
$T_{b,r}$	Temperatura normal de ebulição reduzida
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reduzida
V	Volume molar
V_r	Volume molar reduzido
V_{vdw}	Volume de van der Waals
Z_c	Fator de compressibilidade crítico
Z_r	Fator de compressibilidade reduzido

SUMÁRIO

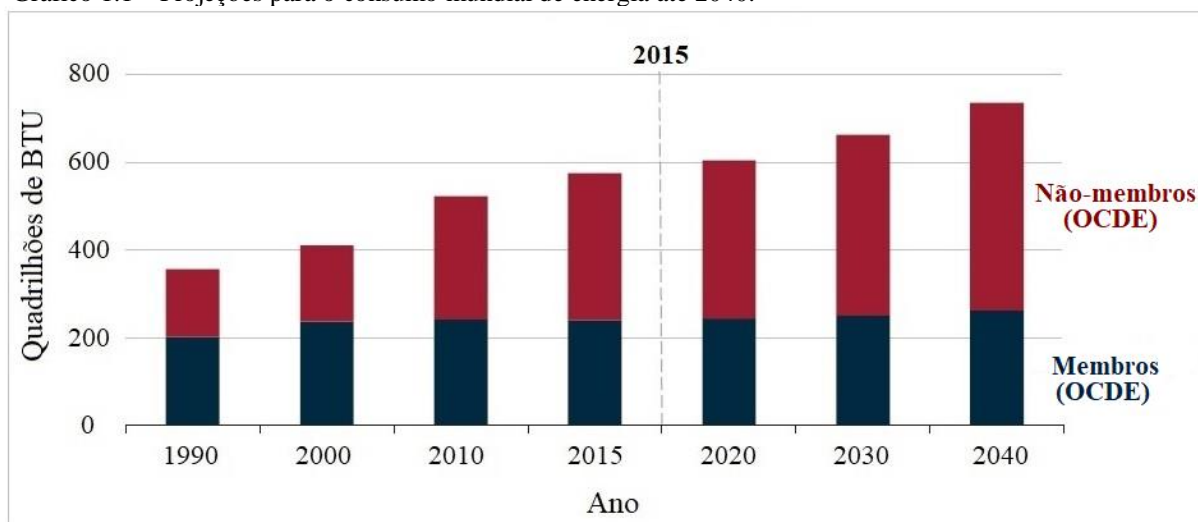
1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Escopo do trabalho.....	18
2	CONCEITOS PRELIMINARES	19
2.1	Biodiesel	19
2.2	Estimativa de propriedades.....	22
2.2.1	<i>O conceito de Contribuição de Grupos</i>	<i>23</i>
2.2.2	<i>O Princípio dos Estados Correspondentes</i>	<i>24</i>
3	PROPRIEDADES DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS.....	27
3.1	Visão geral: métodos preditivos.....	28
3.1.1	<i>Constantes físicas</i>	<i>28</i>
3.1.2	<i>Propriedades termofísicas.....</i>	<i>34</i>
3.2	Correlações para pressão de vapor	37
3.3	Metodologia	40
3.3.1	<i>Banco de dados.....</i>	<i>40</i>
3.3.1.1	<i>Constantes físicas.....</i>	<i>40</i>
3.3.1.2	<i>Propriedades termofísicas</i>	<i>42</i>
3.3.2	<i>Avaliação dos modelos</i>	<i>44</i>
3.3.2.1	<i>Constantes físicas.....</i>	<i>44</i>
3.3.2.2	<i>Propriedades termofísicas</i>	<i>48</i>
3.3.3	<i>Proposição das correlações de pressão de vapor</i>	<i>48</i>
3.3.3.1	<i>Antoine</i>	<i>48</i>
3.3.3.2	<i>Wagner.....</i>	<i>51</i>
3.3.3.3	<i>Análise dos parâmetros.....</i>	<i>52</i>
4	FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS DESENVOLVIDAS.....	54
4.1	Comparação entre os modelos	54
4.1.1	<i>Modelos e propriedades.....</i>	<i>54</i>
4.1.2	<i>Interface gráfica.....</i>	<i>55</i>
4.1.2.1	<i>Adição/Remoção/Edição de compostos</i>	<i>56</i>

4.1.2.2	<i>Criando uma lista de estimativa</i>	59
4.1.3	<i>Aplicação das funções</i>	60
4.2	Regressão de parâmetros	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	Parte 1: Análise comparativa dos métodos	62
5.1.1	<i>Temperatura normal de ebulição</i>	62
5.1.2	<i>Temperatura crítica</i>	66
5.1.3	<i>Pressão crítica</i>	70
5.1.4	<i>Fator acêntrico</i>	74
5.1.5	<i>Pressão de vapor</i>	77
5.1.6	<i>Entalpia de vaporização</i>	83
5.2	Parte 2: Correlações para pressão de vapor	88
5.2.1	<i>Antoine</i>	88
5.2.2	<i>Wagner</i>	91
5.2.3	<i>Cálculos de entalpia de vaporização</i>	95
5.3	Considerações finais	97
6	CONCLUSÕES	98
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	99
	REFERÊNCIAS	100
	APÊNDICE A: PUBLICAÇÕES	114

1. INTRODUÇÃO

De acordo com um relatório recentemente publicado pela *U.S. Energy Information Administration*, agência vinculada ao Departamento de Energia dos Estados Unidos, o consumo mundial de energia deve aumentar em 28% entre 2015 e 2040, conforme evidenciado pelo Gráfico 1.1.

Gráfico 1.1 – Projeções para o consumo mundial de energia até 2040.

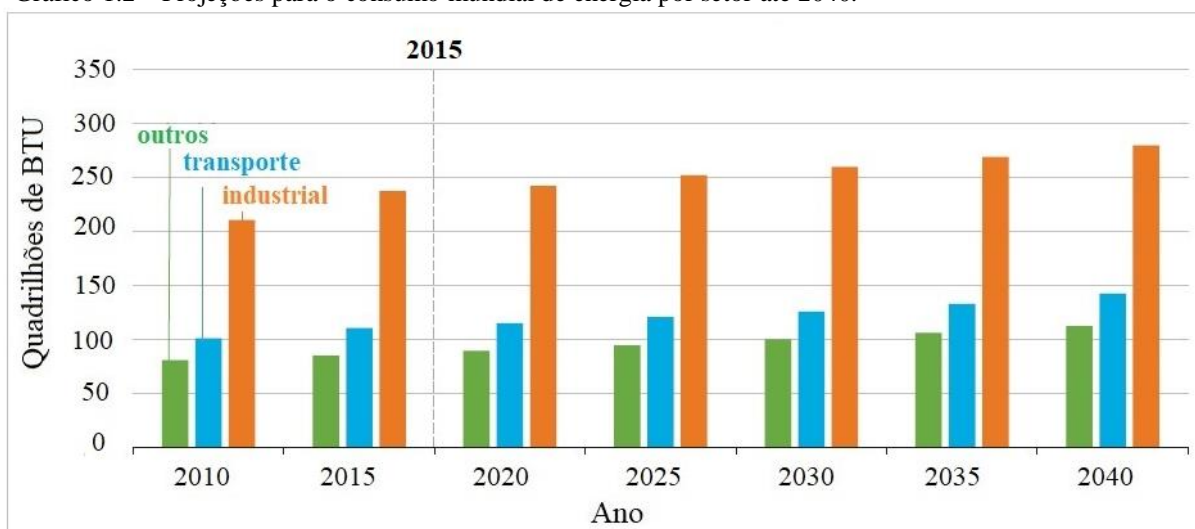


Fonte: Adaptado de *International Energy Outlook 2017*. Disponível em: <www.eia.gov>. Acesso em: 14 dezembro 2017.

Estima-se que os principais responsáveis por este crescimento sejam os países não participantes da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), onde o aumento no consumo energético chegará a 41%, em contraste com os 9% esperados para os países membros da OCDE. Isto pode ser explicado pelo fato de os países do segundo grupo já possuírem uma economia relativamente estável, em que não há espaço para aumentos acentuados na produção industrial ou no consumo de bens que pressionam a absorção de energia.

Conforme ilustrado no Gráfico 1.2, o setor industrial, responsável por mais de 50% da demanda energética mundial ao longo de todo o período analisado, continuará a ser o maior consumidor, seguido do setor de transporte. Espera-se que a demanda energética por parte das indústrias aumente em 18% até 2040, sendo 89% deste total proveniente de nações em desenvolvimento, a exemplo do Brasil (*International Energy Outlook, 2017*).

Gráfico 1.2 – Projeções para o consumo mundial de energia por setor até 2040.



Fonte: Adaptado de *International Energy Outlook 2017*. Disponível em: <www.eia.gov>. Acesso em: 14 dezembro 2017.

As projeções apontam que, para o setor industrial, haverá uma taxa inferior de aumento no consumo energético (0,7%/ano) em comparação com o setor de transportes (1%/ano). Até 2040, este último será responsável por cerca de 56% do consumo total do petróleo e seus derivados. A finitude das reservas de petróleo, aliada às variações no preço dos barris e, sobretudo, às questões ambientais, têm impulsionado a busca por novas fontes de energia. Dentro deste cenário, estão inseridos os combustíveis baseados em óleos vegetais, a exemplo do biodiesel (ESCOBAR *et al.*, 2009).

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos que pode ser utilizada de forma alternativa ou complementar ao óleo diesel de origem mineral. Dentre as suas principais características, destacam-se o fato de ser renovável e de gerar emissões menos poluentes em comparação com o diesel convencional. Para o projeto de novos processos envolvendo estes combustíveis, é necessário conhecer as propriedades físico-químicas dos seus constituintes, de forma que as equações que simulam os fenômenos ocorrentes nas unidades de plantas industriais possam ser resolvidas (DE HEMPTINNE *et al.*, 2012). A determinação experimental destas propriedades para todos os componentes do biodiesel é uma tarefa dispendiosa e exaustiva, dada a grande variedade de ésteres existentes, além da dificuldade de obtê-los na forma pura e do fato de eles degradarem em condições severas de temperatura (WALLEK *et al.*, 2013). Diante disso torna-se necessária a aplicação de modelos termodinâmicos para os compostos cujas propriedades ainda não foram determinadas experimentalmente.

Atualmente, há uma grande quantidade de métodos para estimativa de propriedades de substâncias puras e de misturas. Modelos baseados no conceito de Contribuição de Grupos ou no Princípio dos Estados Correspondentes têm sido aplicados com sucesso ao longo dos anos (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001). Apesar disso, todos possuem limitações, de forma que a seleção do modelo mais adequado é extremamente importante para garantir que os resultados de simulações de processos sejam realísticos (CARLSON, 1996). Portanto, análises comparativas dos modelos disponíveis são de grande relevância para a construção de “árvores de decisão” a serem utilizadas em simulações.

1.1 Escopo do trabalho

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar os métodos existentes na literatura para a estimativa da temperatura normal de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica, fator acêntrico, pressão de vapor e entalpia de vaporização de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos. Embora trabalhos com fins similares tenham sido publicados anteriormente na literatura, acredita-se que os resultados aqui reportados sejam mais realistas, visto que foi considerada uma quantidade superior de modelos para todas as propriedades, além de ter sido utilizado um banco de dados mais abrangente no que se refere à quantidade de dados coletados e à diversidade de ésteres metílicos e etílicos considerados. Para a temperatura normal de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico, além do nível de exatidão dos métodos, foram analisadas as consistências físicas dos perfis de valores recomendados para cada propriedade, o que não foi observado em trabalhos anteriores.

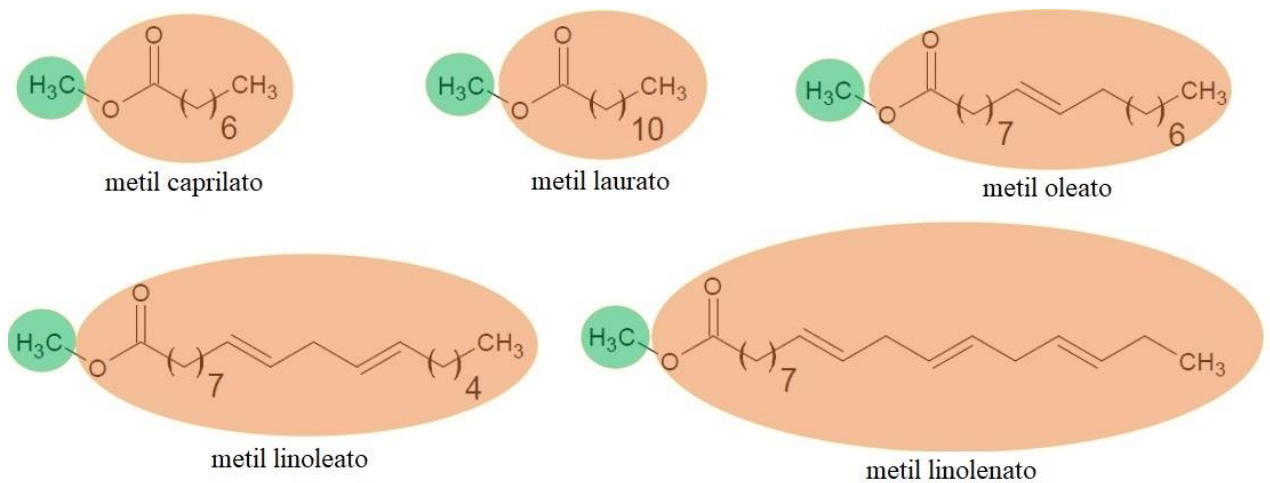
Os capítulos posteriores apresentam os detalhes relacionados a este projeto. No Capítulo 2, é realizada uma revisão bibliográfica sobre biodiesel e estimativa de propriedades, sendo apresentadas duas das teorias que governam os métodos disponíveis. No Capítulo 3, são apresentados os modelos analisados, sendo também revisados os trabalhos de natureza similar a esta tese; finalmente, são detalhadas as metodologias adotadas para comparação dos métodos e para regressão dos parâmetros das correlações de pressão de vapor. No Capítulo 4, é abordado o desenvolvimento do aparato computacional utilizado, em especial da ferramenta OCTOPUS. Finalmente, no Capítulo 5, os resultados obtidos são discutidos, sendo fornecido um guia sobre quais modelos devem ser utilizados para cada propriedade; são também apresentados os parâmetros obtidos para correlações de Antoine e de Wagner, os quais são comparados com outros anteriormente reportados na literatura.

2. CONCEITOS PRELIMINARES

2.1 Biodiesel

O biodiesel é uma mistura de ésteres cujas estruturas contêm uma porção proveniente de um triacilglicerol (TAG) e outra de um álcool de cadeia curta (KNOTHE *et al.*, 2005). Os ésteres encontrados em biodieseis têm cadeias de tamanhos variados, podendo estas serem saturadas ou conter múltiplas insaturações, conforme ilustrado na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Exemplos de ésteres de ácidos graxos encontrados em biodieseis metílicos.



Legenda:

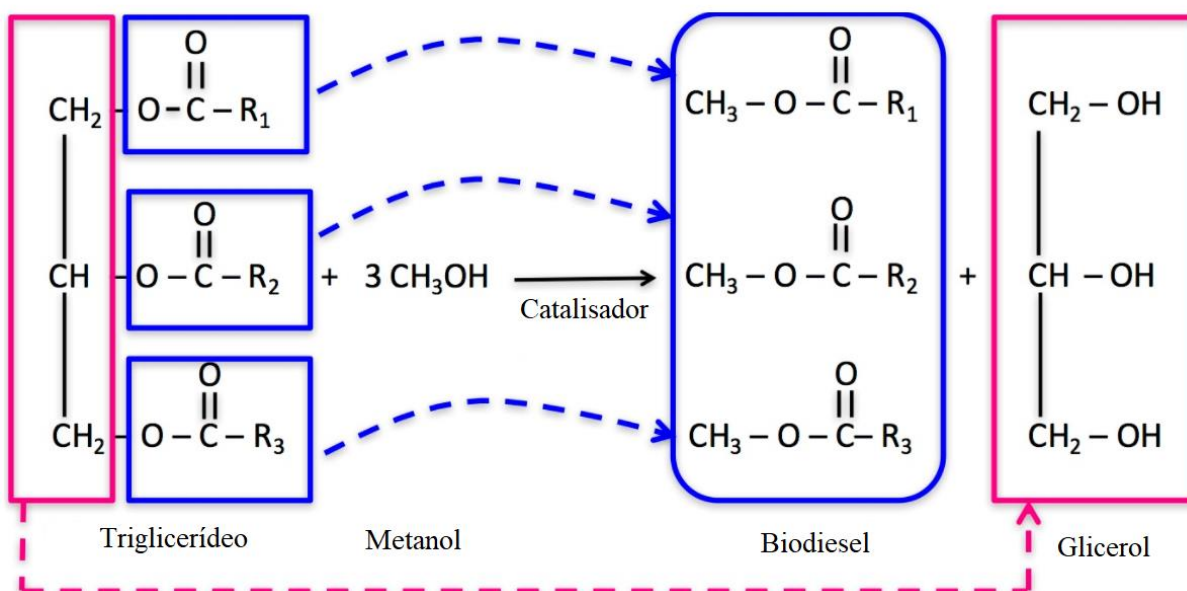
Cadeia proveniente do álcool

Cadeia proveniente do TAG

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A rota convencional para a produção de biodiesel é a reação de transesterificação, em que, na presença de um catalisador, triglicerídeos reagem com um álcool de cadeia curta produzindo uma mistura de ésteres e glicerol (GERPEN, 2005). O mecanismo geral deste processo é apresentado na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Diagrama simplificado de uma reação de transesterificação.



Fonte: Adaptado de *Alternativo Fuels from Biomass Sources*. Disponível em: <www.e-education.psu.edu>. Acesso em: 15 dezembro 2017.

Diferentes matérias-primas podem ser utilizadas na produção de biodiesel, algumas das quais são apresentadas Tabela 2.1. A escolha da matéria-prima depende de vários fatores, como a disponibilidade, o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho esperado do combustível final. O metanol é o álcool mais utilizado na transesterificação porque é geralmente o mais barato. No entanto, etanol ou isopropanol podem ser utilizados para produzir combustíveis de qualidades superiores (KNOTHE *et al.*, 2005). Em virtude dos seus menores custos, os catalisadores mais utilizados são os hidróxidos metálicos (p. ex., NaOH e KOH). A utilização destes catalisadores permite a produção com alta conversão reacional, além de não serem requeridas temperaturas operacionais muito elevadas (GEORGOGIANNI *et al.*, 2009).

Tabela 2.1 – Exemplos de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.

Óleos vegetais comestíveis	Óleos vegetais não-comestíveis	Origem animal	Outras fontes
Soja	Pinhão-manso	Banha de porco	Bactérias
Colza	Mahua	Sebo bovino	Algas (cianobactérias)
Cártamo	Pongamia	Gordura de aves	Microalgas
Farelo de arroz	Camelina	Óleo de peixe	Populus
Cevada	Caroço de algodão		Choupo
Gergelim	Cumaru		Fungos
Amendoim	Cardo		
Sorgo	<i>Abutilon muticum</i>		
Trigo	Amargosa/Nim		
Milho	Jojoba		

Tabela 2.1 – Exemplos de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel. (continua)

Óleos vegetais comestíveis	Óleos vegetais não-comestíveis	Origem animal	Outras fontes
Coco	Acácia-branca		
Canola	Semente de tabaco		
Palma	Seringueira		
Girassol	Saguaro		
	Guanandi-da-ásia		
	Croton		

Fonte: ATABANI *et al.* (2012).

Dentre as vantagens da utilização do biodiesel como combustível, deve-se mencionar o fato de este ser renovável, biodegradável, livre de enxofre e de compostos aromáticos, além de provocar baixa emissão de gases poluentes do efeito estufa (GERPEN, 2005). O dióxido de carbono gerado na combustão é reciclado pela fotossíntese realizada durante o crescimento das matérias-primas, o que pode contribuir para uma redução de até 78% na emissão deste gás (PETERSON; HUSTRULID, 1998). Comparado ao diesel, o biodiesel também provoca menor emissão de monóxido de carbono, de hidrocarbonetos e de materiais particulados. Outras vantagens incluem sua melhor lubrificidade, maior número de cetano e maior ponto de fulgor, o que lhe confere maior segurança de transporte, manuseio e armazenamento (RAMADHAS; JAYARAJ; MURALEEDHARAN, 2004). Adicionalmente, o uso do biodiesel pode ser uma forma de inclusão social, visto que o cultivo de oleaginosas contribui para o desenvolvimento econômico, especialmente em áreas rurais de países em desenvolvimento (DEMIRBAS; DEMIRBAS, 2007). Em contrapartida, a utilização do biodiesel apresenta aspectos negativos, sobretudo do ponto de vista técnico: seu menor conteúdo energético leva ao aumento no consumo de combustível; possui baixa estabilidade à oxidação na presença de ar; pode causar deposição excessiva de carbono e de goma nos motores, bem como o aumento na emissão de óxidos de nitrogênio (ATABANI *et al.*, 2012). Em adição a estes fatores, o processo de produção do biodiesel pode ser de 1,5 a 3 vezes mais oneroso do que o do diesel. Em grande parte, este fato é devido aos altos preços dos óleos vegetais, que, em alguns casos, podem responder por 75% do custo final do biodiesel (DEMIRBAS, 2009). Isto aponta a ampla necessidade no desenvolvimento de novas pesquisas no que tange a utilização de novas matérias-primas, de origem vegetal ou animal, como insumo de produção (KAWENTAR; BUDIMAN, 2013).

Diante do exposto, é prática comum aliar os aspectos vantajosos de ambos os combustíveis pela formação de misturas do tipo biodiesel/diesel. Estas misturas são designadas por acrônimos BX, onde X representa a porcentagem volumétrica de biodiesel na mistura. No

Brasil, a Lei 13.263, de 23 de março de 2016, impõe que todo óleo diesel comercializado seja do tipo B8, isto é, que apresente 8% em volume de biodiesel. Estes percentuais aumentarão para 9% e 10% em 2018 e 2019, respectivamente.

2.2 Estimativa de propriedades

Ao longo dos anos, a simulação de processos tem sido imprescindível para o projeto e otimização de processos nas indústrias química, petroquímica, farmacêutica, alimentícia entre outras. Em síntese, esta poderosa ferramenta utiliza modelos matemáticos capazes de representar, dentro de um certo nível de exatidão, os fenômenos físicos ocorrentes nas diferentes unidades de plantas industriais (DE HEMPTINNE *et al.*, 2012; GMEHLING *et al.*, 2012). A base para a simulação de qualquer processo é um conjunto de propriedades físico-químicas para os componentes puros e as misturas envolvidas nas diversas operações unitárias existentes (NANNOOLAL, 2006).

A velocidade com que o conhecimento das propriedades é demandado é superior à velocidade com que elas são disponibilizadas na literatura. Isto é particularmente agravado para misturas, cujas propriedades variam drasticamente em virtude da natureza química e da proporção entre os seus constituintes (REID; PRAUSNITZ; SHERWOOD, 1977). Assim, a lacuna entre a taxa com que novos compostos são sintetizados e a taxa com que os dados experimentais de suas propriedades são coletados tende a aumentar indefinidamente com o tempo (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001). Para contornar este problema, torna-se necessária a aplicação de métodos de estimativa, os quais, de posse de algumas informações da substância (p. ex., fórmula estrutural, propriedades físicas etc.), calculam valores aproximados para as propriedades de interesse com base em equacionamentos específicos.

Para Carlson (1996), selecionar corretamente os modelos termodinâmicos é um dos pontos-chaves para garantir que simulações de processos sejam bem-sucedidas. Segundo o autor, cada modelo possui aspectos positivos e negativos, de forma que nenhum deles é capaz de representar todos os sistemas dentro dos níveis de exatidão requeridos para cálculos de engenharia. Escolher adequadamente os métodos de estimativa envolve a observação dos seguintes critérios: 1) a natureza da propriedade de interesse; 2) a natureza química dos componentes e das misturas; 3) as condições de pressão e temperatura; 4) a disponibilidade de parâmetros (AGARWAL *et al.*, 2001; CARLSON, 1996; DE HEMPTINNE *et al.*, 2012).

Diversas teorias governam os modelos disponíveis na literatura. Grande parte deles está baseada no conceito de Contribuição de Grupos ou no Princípio dos Estados

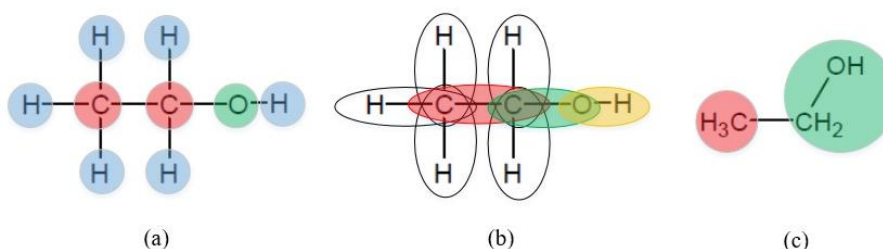
Correspondentes. O aspecto comum a todos eles é que, diferentemente das correlações, estimativas confiáveis podem ser geradas de forma totalmente preditiva, isto é, sem a necessidade de parâmetros regredidos para cada substância (EVANGELISTA; DO CARMO; DE SANT'ANA, 2017a, 2017b).

2.2.1 O conceito de Contribuição de Grupos

As propriedades macroscópicas de uma espécie química são o reflexo das forças intermoleculares ocorrentes em sua estrutura. Os tipos de átomos que a constituem, bem como as ligações existentes entre eles, determinam a magnitude e o tipo de força predominante em uma substância, exercendo, portanto, grande influência no seu comportamento (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001). Isto sugere que as propriedades dos compostos podem ser calculadas com base no conhecimento de suas estruturas moleculares (NANNOOLAL *et al.*, 2004).

O conceito de Contribuição de Grupos, proposto por Langmuir (1925), tem sido a base de diversos modelos termodinâmicos para o cálculo de propriedades de compostos puros e de misturas (FRUTIGER *et al.*, 2016). De acordo com este, as moléculas podem ser fracionadas em unidades estruturais menores, denominadas grupos funcionais. Os trabalhos reportados até hoje ilustram diferentes “níveis” de fracionamento, ilustrados na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Diferentes níveis do conceito de contribuição de grupos. (a) nível zero; (b) nível um; (c) nível dois.



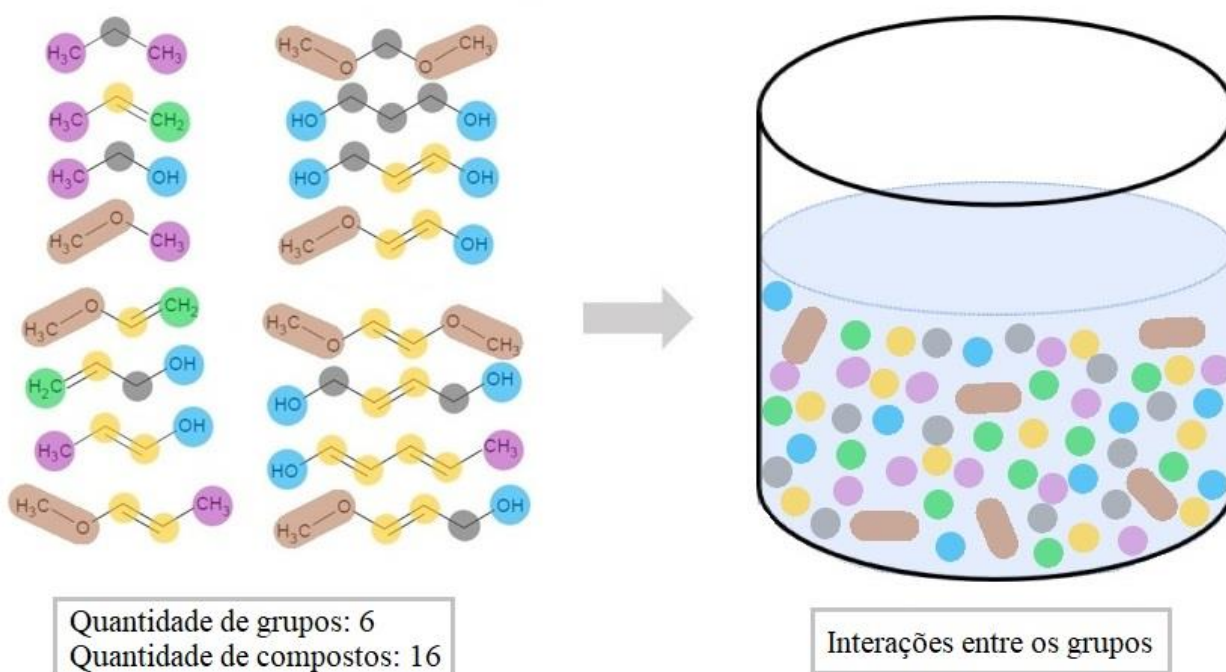
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O “nível zero” consiste na divisão das moléculas nos átomos que as constituem. Este é o menos exato dentre os níveis existentes, dado que sua utilização pode omitir informações relevantes das estruturas moleculares. Em alguns casos, por exemplo, as propriedades estimadas para isômeros são iguais, o que pode ser inconsistente com o comportamento experimental. O “nível um” considera a molécula como um conjunto de átomos ligados aos pares, levando em consideração a natureza das ligações existentes. No “nível dois”,

que é bastante difundido, a molécula é dividida em grupos contendo um ou mais átomos ligados entre si (WU; SANDLER, 1991). Estes níveis não são mutuamente exclusivos, de forma que modelos os combinando simultaneamente podem ser encontrados na literatura.

A fragmentação das estruturas considera as interações entre os grupos como o fator determinante para os comportamentos macroscópicos das substâncias (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975). Assim, suas propriedades podem ser contabilizadas de forma aditiva pelas contribuições dos grupos que as constituem. A utilidade deste conceito é potencializada quando aplicado a misturas, uma vez que, ao fracionar as espécies em grupos funcionais, é possível lidar com um elevado número de componentes de forma relativamente simples. Nesses casos, conforme ilustrado na Figura 2.4, a população de grupos é consideravelmente inferior à de componentes, de forma que menos parâmetros devem ser conhecidos para determinar as propriedades de interesse (KEHIAIAN, 1983).

Figura 2.4 – A mistura interpretada como uma solução de grupos funcionais.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

2.2.2 O Princípio dos Estados Correspondentes

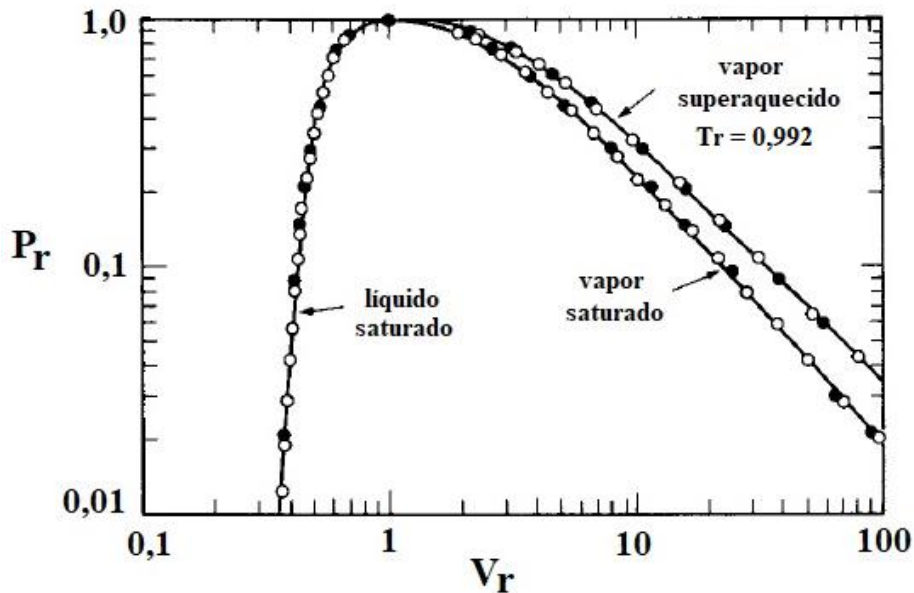
Originalmente proposto por van der Waals, ao observar que a versão reduzida de sua equação de estado omitia os parâmetros característicos de cada espécie, o Princípio dos Estados Correspondentes enunciava que “*diferentes fluidos, quando submetidos às mesmas*

condições reduzidas de temperatura e de volume, apresentariam o mesmo valor para o fator de compressibilidade reduzido” (SANDLER, 2006). Matematicamente, este resultado pode expresso como:

$$Z_r^{(j)}(T_r, V_r) = Z_r^{(0)}(T_r, V_r) \quad (2.1)$$

Onde $Z_r = Z/Z_c$, $T_r = T/T_c$, $V_r = V/V_c$ denotam o fator de compressibilidade reduzido, a temperatura reduzida e o volume molar reduzido, respectivamente. Z_c , T_c e V_c denotam o fator de compressibilidade, a temperatura e o volume molar críticos. O sobrescrito (0) denota o fluido de referência, enquanto (j) é o fluido cujo Z_r deseja-se determinar. Embora este princípio tenha sido inicialmente proposto de forma empírica, estudos posteriores em Mecânica Estatística confirmaram sua forte fundamentação teórica (QUEIMADA *et al.*, 2003). Evidências experimentais apontam que a equação (2.1) funciona incrivelmente bem para descrever o comportamento de fluidos simples, sobretudo aqueles cujas moléculas têm baixa polaridade e tamanhos pequenos, tal qual apresentado no Gráfico 2.1.

Gráfico 2.1 – Comportamento PVT (coordenadas reduzidas) para o CH₄ (○) e N₂ (●).



Fonte: Adaptado de Poling *et al.* (2001).

Para estender a aplicação desta teoria a fluidos de maior complexidade, um terceiro parâmetro deve ser utilizado. O parâmetro de maior sucesso, denominado fator acêntrico (ω), foi proposto por Pitzer *et al.* (1955) e é matematicamente definido por:

$$\omega = -1 - \log(P_{\text{vap}}^{T_r=0,7}/P_c) \quad (2.2)$$

Onde P_c é a pressão crítica e $P_{\text{vap}}^{T_r=0,7}$ é a pressão de vapor do composto avaliada em $T_r = 0,7$. A aplicação desta definição para gases monoatômicos (p. ex., Ar, Kr, Xe), cujos comportamentos são bem descritos pela equação (2.1), retorna $\omega = 0$. Com exceção de alguns gases (H_2 , He, Ne), todos os compostos têm fatores acêntricos positivos (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001). Quanto maior o valor de ω , mais o comportamento da espécie se distancia do que é observado para os fluidos simples ($\omega \cong 0$) e, portanto, maior a correção que deve ser aplicada para descrevê-lo. Uma versão mais robusta da equação (2.1) é:

$$Z_r^{(j)}(T_r, P_r) = Z_r^{(0)}(T_r, P_r) + \omega Z_r^{(1)}(T_r, P_r) \quad (2.3)$$

Onde $P_r = P/P_c$ denota a pressão reduzida. A substituição de V_r por P_r está relacionada à menor dificuldade de mensurar esta propriedade em comparação com aquela. O termo $Z_r^{(1)}(T_r, P_r)$ é uma correção generalizada, cujos valores podem ser obtidos analisando-se a razão $[Z_r^{(j)} - Z_r^{(0)}]/\omega$ para diferentes espécies (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001).

A aplicação bem-sucedida desta teoria na descrição do comportamento PVT de diferentes substâncias tornou-a base para o desenvolvimento de diversos modelos capazes de estimar outras propriedades de interesse para simulações de processos (p. ex., viscosidade de líquidos/gases, condutividade térmica de líquidos/gases, capacidade calorífica de líquidos, tensão superficial, entalpia de vaporização e pressão de vapor). Vários destes modelos estão implementados em simuladores comerciais, o que justifica suas relevâncias para propósitos de engenharia.

3. PROPRIEDADES DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS

O cálculo de propriedades termodinâmicas de misturas pode ser realizado mediante a aplicação de equações que têm, como parâmetros de entrada, as frações molares e os valores das propriedades dos componentes puros nas condições de interesse (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001). Portanto, para garantir valores confiáveis para as propriedades do biodiesel, é necessário que as propriedades dos seus constituintes tenham sido corretamente estimadas.

Na indústria do petróleo, a temperatura normal de ebulição (T_b) é um importante parâmetro no controle de qualidade do diesel. Por esta razão, é igualmente importante o conhecimento desta propriedade para o biodiesel (GOODRUM, 2002). Por indicar o grau de volatilidade de uma substância, T_b é fundamental para problemas de segurança e de custo ambiental (CORDES; RAREY, 2002; FREITAS *et al.*, 2012). Dado o fato desta propriedade ser parâmetro de entrada para modelos capazes de estimar outras propriedades dos ésteres (p. ex., densidade, viscosidade, pressão de vapor, entalpia de vaporização, tensão superficial, condutividade térmica, propriedades críticas e fator acêntrico), valores confiáveis de T_b são necessários para a simulação de processos de injeção, atomização e combustão de biodieséis e suas misturas (AN *et al.*, 2013; ANAND; SHARMA; MEHTA, 2011; YUAN; HANSEN; ZHANG, 2005). Em adição a isto, cálculos de equilíbrio líquido-vapor podem ser facilitados pela utilização de valores de T_b como estimativas iniciais em etapas específicas (DO CARMO *et al.*, 2015).

A temperatura crítica (T_c) e a pressão crítica (P_c) são as principais coordenadas utilizadas para descrever o ponto crítico de uma substância. Em conjunto com o fator acêntrico (ω), estas grandezas são parâmetros de entrada para uma infinidade de equações de estado, o que as tornam fundamentais para a descrição do comportamento de compostos puros e de misturas, bem como para o cálculo de equilíbrios multifásicos (SANDLER, 2006). Assim como T_b , valores de T_c , P_c e ω são requeridos para a aplicação de métodos capazes de estimar outras propriedades de interesse para simulação de processos, o que justifica suas importâncias (NANNOOLAL; RAREY; RAMJUGERNATH, 2007).

Segundo Gmehling *et al.* (2012), a pressão de vapor é uma das grandezas mais importantes para a simulação de processos. Isto porque a determinação do número de estágios em colunas de destilação só pode ser conseguida conhecendo-se o comportamento desta propriedade (P_{vap}) em função da temperatura (T) para as substâncias envolvidas. Além do mais, curvas “ P_{vap} vs T ” podem ser úteis na obtenção de outras propriedades de interesse para o

biodiesel, como as propriedades de fluxo a frio e a entalpia de vaporização (ΔH_v). Esta última influencia as taxas de vaporização e características de injeção do biodiesel, sendo fundamental para a simulação de processos de combustão (DÍAZ *et al.*, 2012).

3.1 Visão geral: métodos preditivos

Atualmente, existe uma grande quantidade de modelos capazes de estimar as propriedades mencionadas para ésteres de ácidos graxos. Neste trabalho, foram avaliados os métodos preditivos implementados na ferramenta OCTOPUS, posteriormente detalhada na Seção 4.1. Nas seções subsequentes, informações gerais sobre os métodos serão apresentadas.

3.1.1 Constantes físicas

Para estimar as constantes físicas (T_b , T_c , P_c e ω) dos compostos, foram analisados os modelos sumarizados nas Tabelas 3.1 a 3.4.

Tabela 3.1 – Métodos avaliados para estimativas de T_b .

método	abreviatura	tipo de modelo ^a	parâmetros de entrada ^b		
			EM	MM	V_{vdw}
Joback e Reid (1987)	JR	CGR	X		
Constantinou e Gani (1994)	CG	CGR	X		
Marrero e Gani (2001)	MG	CGR	X		
Stein e Brown (1994)	SB	CGR	X		
Marrero e Pardillo (1999)	MP	CGR	X	X	
Cordes e Rarey (2002)	CR	CGR	X		
Ericksen <i>et al.</i> (2002)	EWOR1 ^c	CGR	X	X	X
Ericksen <i>et al.</i> (2002)	EWOR2 ^d	CGR	X	X	X
Nannoolal <i>et al.</i> (2004)	NRRC	CGR	X		
Ghasemitabar e Movagharnejad (2016)	GM	CGR	X	X	
Emami <i>et al.</i> (2009)	EVE	CGR	X		

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

^aCGR: Contribuição de Grupos.

^bEM: estrutura molecular; MM: massa molar; V_{vdw} : volume de van der Waals.

^cOs valores de V_{vdw} foram estimados pelo método UNIFAC (HANSEN *et al.*, 1991).

^dOs valores de V_{vdw} foram estimados pelo método de Zhao *et al.* (2003).

Tabela 3.2 – Métodos avaliados para estimativas de T_c .

método	abreviatura	tipo de modelo ^a	parâmetros de entrada ^b		
			EM	MM	T_b
Joback e Reid (1987)	JR	CGR	X		X
Constantinou e Gani (1994)	CG	CGR	X		
Marrero e Gani (2001)	MG	CGR	X		

Tabela 3.2 – Métodos avaliados para estimativas de T_c . (continua)

método	abreviatura	tipo de modelo ^a	parâmetros de entrada ^b		
			EM	MM	T_b
Marrero e Pardillo (1999)	MP	CGR	X		X
Riedel (1949)	R	CGR	X		X
Lydersen (1955)	L	CGR	X		X
Fedors (1982)	F	CGR	X		
Klincewicz e Reid (1982, 1984)	KR	CGR	X	X	X
Tu (1995)	T	CGR	X		
Wilson e Jasperson (1996)	WJ	CGR	X		X
Jalowka <i>et al.</i> (1986, 1989)	JDB	CGR	X		X
Dalmazzone <i>et al.</i> (2006)	DSG	CGR	X		
Ambrose (1978)	A	CGR	X		X
Wen e Qiang (2001)	WQ1	CGR	X		
Wen e Qiang (2001)	WQ2	CGR	X		X
Li <i>et al.</i> (2016)	LXX	CGR	X		X
Somayajulu (1989)	S	CGR	X		X
Nannoolal <i>et al.</i> (2007)	NRR	CGR	X		X

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

^aCGR: Contribuição de Grupos.

^bEM: estrutura molecular; MM: massa molar; T_b : temperatura normal de ebulição.

Tabela 3.3 – Métodos avaliados para estimativas de P_c .

método	abreviatura	tipo de modelo ^a	parâmetros de entrada ^b			
			EM	MM	T_b	T_c
Joback e Reid (1987)	JR	CGR	X			
Constantinou e Gani (1994)	CG	CGR	X			
Marrero e Gani (2001)	MG	CGR	X			
Marrero e Pardillo (1999)	MP	CGR	X			
Lydersen (1955)	L	CGR	X	X		
Klincewicz e Reid (1982, 1984)	KR	CGR	X	X		
Wilson e Jasperson (1996)	WJ	CGR	X			X
Jalowka <i>et al.</i> (1986, 1989)	JDB	CGR	X		X	X
Ambrose (1979)	A	CGR	X	X	X	
Wen e Qiang (2001)	WQ	CGR	X			
Li <i>et al.</i> (2016)	LXX	CGR	X	X		
Somayajulu (1989)	S	CGR	X	X		
Nannoolal <i>et al.</i> (2007)	NRR	CGR	X	X		

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

^aCGR: Contribuição de Grupos.

^bEM: estrutura molecular; MM: massa molar. T_b : temperatura normal de ebulição; T_c : temperatura crítica.

Tabela 3.4 – Métodos avaliados para estimativas de ω .

método	abreviatura	tipo de modelo ^a	parâmetros de entrada ^b			
			EM	MM	T_b	T_c
Constantinou e Gani (1995)	CG	CGR	X			
Han e Peng (1993)	HP	CGR	X			

Tabela 3.4 – Métodos avaliados para estimativas de ω . (continua)

método	abreviatura	tipo de modelo ^a	parâmetros de entrada ^b				
			EM	MM	T _b	T _c	P _c
Shouzhi <i>et al.</i> (2005)	SYP	CGR	X		X		
Wang <i>et al.</i> (2015)	WMJS2	CGR	X	X		X	X
Moller <i>et al.</i> (2008)	MRR	CGR	X		X	X	X
Ambrose e Walton (1989)	AW	PEC			X	X	X
Lee e Kesler (1975)	LK	PEC			X	X	X
Edmister (1958)	E	PEC			X	X	X
Rudkin (1961)	R	PEC			X	X	X
Chen <i>et al.</i> (1993)	CDJ	PEC			X	X	X

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

^aCGR: Contribuição de Grupos; PEC: Princípio dos Estados Correspondentes.

^bEM: estrutura molecular; MM: massa molar. T_b: temperatura normal de ebulição; T_c: temperatura crítica; P_c: pressão crítica.

Recentemente, foram publicados trabalhos de avaliação de modelos capazes de estimar as referidas propriedades para ésteres comumente encontrados em biodiesel. Sales-Cruz *et al.* (2010) aplicaram os métodos MG, CG e JR para estimar P_c e T_c de ésteres metílicos. Para testa-los, foram utilizados dados experimentais do metil caprato e do metil laurato. Com base nas acurácias observadas, os autores sugerem a aplicação do modelo CG para ambas as propriedades.

Anand *et al.* (2011) avaliaram métodos preditivos para a estimativa de T_b (JR, CG), T_c (F, JR, KR, L, CG) e P_c (JR, L, CG). A correlação de Meissner para T_b (WINDHOLZ; GREEN, 1984) e o método de Eduljee para P_c (WINDHOLZ; GREEN, 1984) também foram utilizados. Um banco de dados experimentais contendo 7 valores para T_b, 5 valores para T_c e 4 valores para P_c, sendo todos de ésteres metílicos, foi utilizado para testar a exatidão dos métodos. Pela análise dos resultados, os autores recomendam os modelos CG, JR e L para as três respectivas propriedades.

Cunico *et al.* (2013) avaliaram os modelos JR e MG para cálculos de T_b de 8 ésteres, sendo 4 metílicos e 4 etílicos. Foram também aplicados alguns modelos (JR, MG, F, T) para estimar o valor de T_c do metil laurato. Pela comparação entre os valores calculados e experimentais, são sugeridos os métodos JR e MG para estimar T_b de ésteres metílicos e etílicos, respectivamente. Este último modelo também gerou os menores desvios para T_c.

Wallek *et al.* (2013) analisaram os modelos disponíveis no software ARTIST (CR, NRRC, CG, SB, MP, MG, EWOR, JR) para cálculos de T_b. Para testar suas acurácias, foram utilizados dados experimentais de 10 ésteres metílicos. Por terem sido obtidos de bancos de dados comerciais, DDB (Dortmund Data Bank, 2011) e Beilstein/Reaxys (GOODMAN, 2009), os autores apontam que os valores experimentais utilizados são de alta confiabilidade. Os

resultados reportados favorecem os métodos SB e NRRC, que geraram estimativas com maior grau de exatidão.

Um procedimento indireto para avaliação de modelos foi empregado por García *et al.* (2012). Segundo os autores, a escolha da metodologia foi necessária para contornar a limitada quantidade de dados experimentais disponíveis na literatura à época da publicação do trabalho. Em síntese, foram criadas três combinações de modelos (Tabela 3.5) para cálculos de T_b , T_c , P_c , V_c , e ω .

Tabela 3.5 – Combinações de modelos avaliados por García *et al.* (2012).

propriedade ^a	modelos		
	combinação 1	combinação 2	combinação 3
T_b	CG	MP	Yuan <i>et al.</i> (2015)/CG
T_c	CG	MP	A
P_c	WJ	WJ	A
V_c	CG	MP	JR
ω	LK	LK	LK

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

^a T_b : temperatura normal de ebulição; T_c : temperatura crítica; P_c : pressão crítica; V_c : volume molar crítico; ω : fator acêntrico.

Os valores estimados das propriedades foram inseridos na equação de Rackett-Soave (RACKETT, 1970; SOAVE, 1995), posteriormente utilizada para cálculos de massa específica de ésteres de ácidos graxos e de biodiesel. A referida equação é apresentada a seguir:

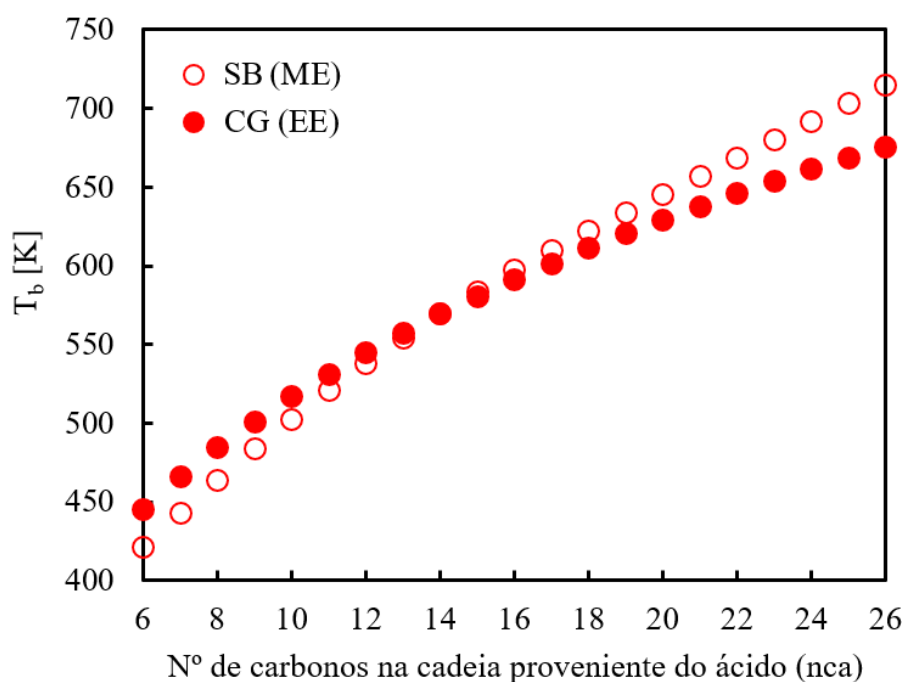
$$\rho = \frac{MM}{\frac{RT_c}{P_c}(0,2908-0,099\omega+0,04\omega^2)^{\left[1+(1-T/T_c)^{2/7}\right]}} \quad (3.1)$$

Onde ρ denota a massa específica calculada na temperatura T . MM é a massa molar do composto e R é a constante universal dos gases. Para testar os pacotes, foram coletados 56 dados experimentais de massa específica, sendo 14 de ésteres metílicos, 8 de ésteres etílicos, 29 de biodieseis metílicos e 5 de biodieseis etílicos. Em uma publicação posterior (GARCÍA *et al.*, 2013), os autores corrigiram alguns aspectos errôneos do trabalho original, como a aplicação incorreta de vários dos modelos estudados. Uma análise geral dos resultados corrigidos permite inferir que as combinações 3, 2, 2, 1 geraram as estimativas mais confiáveis para ésteres metílicos, ésteres etílicos, biodieseis metílicos e biodieseis etílicos, respectivamente.

Um trabalho mais recente foi publicado por do Carmo *et al.* (2015). Para selecionar o melhor método para T_b , os autores compararam os valores estimados (JR, CG, MP, SB, MG, CR, NRRC) com dados experimentais de 9 ésteres metílicos e 7 ésteres etílicos. Embora os

menores desvios para as respectivas classes de ésteres tenham sido gerados pelos modelos SB e CG, os autores alertam que a combinação destes métodos pode ser perigosa. Isto porque, segundo o comportamento experimental observado para pares “metil-éster (ME)/etil-éster (EE)” correspondentes, $T_b(EE) > T_b(ME)$. No entanto, analisando as séries homólogas estimadas de ésteres saturados (Gráfico 3.1), vê-se que os perfis de T_b calculados violam este fato para pares “ME/EE” com 14 ou mais átomos de carbono na porção da cadeia proveniente do ácido graxo. Por esta razão, os autores recomendam os modelos CG e MG para estimar T_b de ésteres metílicos e etílicos, respectivamente.

Gráfico 3.1 – Comportamento “ T_b vs nca” de ésteres saturados: dados estimados - SB (ME)/CG (EE).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Com os métodos de T_b escolhidos, foram avaliadas as estimativas de T_c , P_c e ω por uma metodologia similar, porém mais abrangente, àquela adotada por García *et al.* (2012, 2013). Para T_c e P_c , foram analisados os métodos apresentados nas Tabelas 3.2 e 3.3, com exceção do JDB, DSG, WQ1, WQ2 e LXX; para ω , somente os métodos MRR e WMJS2, dentre os apresentados na Tabela 3.4, não foram avaliados. Com os modelos destas três propriedades, foram geradas 1040 combinações, as quais foram inseridas na equação 3.1. A base de dados de massa específica utilizada continha 373 pontos experimentais, abrangendo 15 ésteres metílicos e 10 ésteres etílicos, além de 16 pontos pseudo-experimentais para o metil

ricinoleato, obtidos de valores de massa específica de um biodiesel de mamona. Algumas das conclusões do trabalho estão sumarizadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Modelos recomendados por do Carmo *et al.* (2015).

classe de éster	propriedade ^a		
	T _c	P _c	ω
metílico	T	A	SYP
etílico	F	S	SYP
metil ricinoleato	NRR	NRR	HP

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

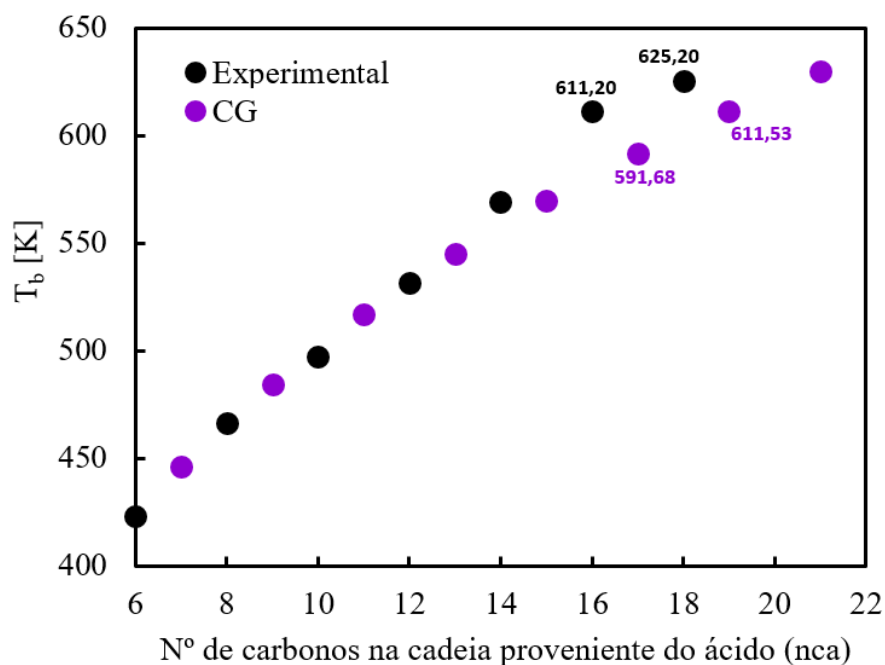
^aT_c: temperatura crítica; P_c: pressão crítica; ω: fator acêntrico.

O trabalho publicado por do Carmo *et al.* (2015) foi mais completo do que todos os outros anteriormente mencionados. Primeiro, deve-se destacar a abrangência do banco de dados utilizado, que continha diversos ésteres metílicos e etílicos, com cadeias, saturadas e insaturadas, de tamanhos variados. Segundo, os autores avaliaram uma quantidade superior de modelos. Apesar do exposto, algumas conclusões destes autores são questionáveis. Os motivos são sintetizados a seguir:

- Nem todos os valores utilizados para validar os métodos de T_b foram obtidos à pressão de 760 mmHg; na verdade, alguns, sobretudo para os ésteres etílicos, foram obtidos em pressões bastante inferiores (709,2 mmHg), o que impacta consideravelmente no valor da temperatura de ebulição;
- Os autores recomendam, sempre que disponíveis, a utilização de valores experimentais de T_b. No entanto, eles não avaliaram se a combinação de pontos experimentais e estimados (pelos métodos recomendados) seria fisicamente consistente. Evidências empíricas apontam que, para ésteres pertencentes a uma mesma série homóloga, o valor de T_b deve aumentar conforme aumenta o tamanho da cadeia proveniente do ácido graxo. Conforme ilustra o Gráfico 3.2, a aplicação do método CG em conjunto com valores experimentais para ésteres metílicos viola este comportamento;
- À época da publicação do referido trabalho, havia poucos dados experimentais de T_c e P_c para ésteres de ácidos graxos, o que forçou os autores a aplicarem a metodologia indireta. É possível que limitações inerentes à equação de Rackett-Soave tenham influenciado na escolha final dos métodos. No entanto, após as publicações recentes de Nikitin e Popov (2014, 2015, 2016a, 2016b) há dados suficientes para que

comparações diretas entre valores estimados e experimentais possam ser realizadas. Analogamente, após as correlações para pressão de vapor obtidas neste trabalho, valores de ω também estão disponíveis para a confrontação direta dos modelos.

Gráfico 3.2 – Comportamento “ T_b vs nca” de ésteres metílicos saturados: dados experimentais (usados por do Carmo *et al.* (2015)) e estimados (CG).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Em comparação com os trabalhos anteriores, nesta tese foi considerada uma quantidade superior de métodos de estimativa para todas as constantes físicas, como pode ser visto nas Tabelas 3.1 a 3.4. Em adição a isto, o fato de ter sido utilizado um banco de dados mais abrangente no que tange à quantidade de dados coletados e à diversidade de ésteres metílicos e etílicos considerados, assegura maior confiabilidade às conclusões aqui reportadas.

3.1.2 Propriedades termofísicas

Para estimar as propriedades termofísicas (P_{vap} e ΔH_v) dos compostos, foram analisados os modelos sumarizados nas Tabelas 3.7 e 3.8.

Tabela 3.7 – Métodos avaliados para estimativas de P_{vap} .

método	abreviatura	tipo de modelo ^a	parâmetros de entrada ^b					
			EM	MM	T _b	T _c	P _c	ω
Pankow e Asher (2008)	SIMPOL	CGR	X					
Ceriani <i>et al.</i> (2013)	CGL	CGR	X	X				
Wang <i>et al.</i> (2015)	WMJS1 ^c	CGR	X	X		X		

Tabela 3.7 – Métodos avaliados para estimativas de P_{vap} . (continua)

método	abreviatura	tipo de modelo ^a	parâmetros de entrada ^b					
			EM	MM	T _b	T _c	P _c	ω
Wang <i>et al.</i> (2015)	WMJS2 ^d	CGR	X	X		X		
Nannoolal <i>et al.</i> (2008)	NRR	CGR	X		X			
Moller <i>et al.</i> (2008)	MRR	CGR	X		X			
Tu (1994)	T	CGR	X	X				
Reid <i>et al.</i> (1977)	RPS	PEC			X	X	X	
Lee e Kesler (1975)	LK	PEC			X	X	X	
Ambrose e Walton (1989)	AW	PEC				X	X	X
Edalat <i>et al.</i> (1991)	EJM	PEC				X	X	X
Riedel (1954)	R	PEC			X	X	X	
Vetere (1991)	V	PEC			X	X	X	
Gómez e Thodos (1977, 1978)	GT	PEC		X	X	X	X	
Frost <i>et al.</i> (1963)	FKT	PEC			X	X	X	
Riedel <i>et al.</i> (1963, 1964)	RPM	PEC			X	X	X	

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

^aCGR: Contribuição de Grupos; PEC: Princípio dos Estados Correspondentes.

^bEM: estrutura molecular; MM: massa molar; T_b: temperatura normal de ebulição; T_c: temperatura crítica; P_c: pressão crítica; ω : fator acêntrico.

^cForam utilizados os perfis recomendados de T_c (Seção 5.1.2).

^dForam utilizados valores estimados de T_c (MG) conforme Wang *et al.* (2015) sugerem.

Tabela 3.8 – Métodos avaliados para estimativas de ΔH_v .

método	abreviatura	tipo de modelo ^a	parâmetros de entrada ^b					
			EM	MM	T _c	P _c	ω	
Constantinou e Gani (1994)	CG	CGR	X					
Marrero e Gani (2001)	MG	CGR	X					
Kolská <i>et al.</i> (2005)	KRG	CGR	X					
Basařová e Svoboda (1995)	BS	CGR	X		X			
Tu e Liu (1996)	TL	CGR	X		X			
Benkouider <i>et al.</i> (2014)	BRSAF	CGR	X		X			
Dalmazzone <i>et al.</i> (2006)	DSG	CGR	X		X			
Ulbig <i>et al.</i> (1994, 1996)	UNIVAP	CGR	X					
Ceriani <i>et al.</i> (2013)	CGL	CGR	X	X	X	X		
Wang <i>et al.</i> (2015)	WMSJ2	CGR	X		X			
Carruth e Kobayashi (1972)	CK	PEC			X			X
Sivaraman <i>et al.</i> (1984)	SMK	PEC			X			X
Morgan e Kobayashi (1994)	MK	PEC			X			X
Morgan (2007)	M	PEC			X			X
Cachadiña e Mulero (2009)	CM1 ^c	PEC			X			X
Cachadiña e Mulero (2009)	CM2 ^d	PEC			X			X

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

^aCGR: Contribuição de Grupos; PEC: Princípio dos Estados Correspondentes.

^bEM: estrutura molecular; MM: massa molar; T_c: temperatura crítica; P_c: pressão crítica; ω : fator acêntrico.

^cCorresponde ao modelo 2RF proposto pelos autores.

^dCorresponde ao modelo 2RFf proposto pelos autores.

Recentemente, foram publicados trabalhos de avaliação de modelos capazes de estimar as referidas propriedades para ésteres comumente encontrados em biodiesel. An *et al.* (2013) aplicaram modelos baseados no Princípio dos Estados Correspondentes para calcular valores de P_{vap} e ΔH_v para o metil oleato. Com base nos resultados obtidos, os autores reportam que os métodos LK e CK são mais confiáveis que os modelos AW e de Fish e Lielmezs (1975) para estimar as referidas propriedades.

Wallek *et al.* (2013) aplicaram 7 diferentes modelos (MRR, NRR, CGL, GT, R, AW, LK) para cálculos de P_{vap} de ésteres metílicos. Para testá-los, foram utilizados 478 pontos experimentais, abrangendo 9 diferentes ésteres, coletados do banco de dados DDB (Dortmund Data Bank, 2011). Os autores dividiram os dados em intervalos de pressão de vapor, de forma a verificar as acurácias dos modelos em diferentes condições operacionais. Os resultados apontam que a maioria dos métodos gerou melhores estimativas a altas pressões (>100kPa). Nesta região, o método MRR foi o mais exato dentre todos os analisados. Em contrapartida, além de ter sido o mais acurado a baixas pressões (<1 kPa), o modelo CGL gerou o menor desvio médio considerando todo o banco de dados.

Em um estudo mais recente, Saxena *et al.* (2016) compararam modelos preditivos e correlativos para estimar P_{vap} de compostos do biodiesel. Para ésteres metílicos, os autores coletaram 244 dados experimentais, abrangendo um amplo intervalo de temperatura (306 K - 512 K). Para ésteres etílicos, uma menor quantidade de dados foi obtida: 55 valores distribuídos no intervalo 273 K - 462 K. Os resultados indicam que o método correlativo de Othmer e Yu (PERRY; GREEN, 1997) foi o mais exato dentre os analisados. Pela proposição de parâmetros relativos às duas classes de ésteres estudadas, os autores generalizaram o equacionamento do referido modelo, tornando-o aplicável na ausência das constantes específicas de uma substância. Os resultados apontam que o método de Othmer e Yu generalizado foi superior aos modelos CGL e LK, tanto para ésteres metílicos quanto para ésteres etílicos. No entanto, deve ser ressaltado que, diferentemente de Wallek *et al.* (2013), Saxena *et al.* (2016) aplicaram uma versão antiga do método de Ceriani (CERIANI; MEIRELLES, 2004). É bastante provável que o modelo CGL tivesse gerado resultados melhores, de forma que as conclusões do referido trabalho são questionáveis.

Em comparação com os trabalhos anteriores, nesta tese foi considerada uma quantidade superior de métodos de estimativa para ambas as propriedades termofísicas, como pode ser visto nas Tabelas 3.7 e 3.8. Em adição a isto, o fato de ter sido utilizado um banco de dados mais abrangente no que tange à quantidade de dados coletados e à diversidade de ésteres metílicos e etílicos considerados, assegura maior confiabilidade às conclusões aqui reportadas.

3.2 Correlações para pressão de vapor

Segundo Gmehling *et al.* (2012), a aplicação de modelos preditivos pode gerar valores de pressão de vapor fora dos limites de exatidão requeridos para cálculos de engenharia. Portanto, a depender da disponibilidade de parâmetros para as substâncias de interesse, estes autores recomendam a utilização de correlações de pressão de vapor em simulações de processos.

Dentre as correlações mais simples, destaca-se a equação de Antoine (1888). Inúmeras variações desta correlação têm sido utilizadas ao longo dos anos (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001). Neste trabalho, foi adotada a seguinte forma:

$$\log\left(\frac{P_{\text{vap}}}{P_0}\right) = A - \frac{B}{T+C} \quad (3.2)$$

Onde P_{vap} [bar] denota a pressão de vapor calculada na temperatura T [K]; P_0 é a pressão de referência, para a qual foi adotado o valor de 1 bar. A , B e C são constantes características de cada substância. De acordo com Gmehling *et al.* (2012), existem algumas restrições envolvendo estes parâmetros:

- 1) O coeficiente angular da curva “ P_{vap} vs T ” é sempre positivo ($dP_{\text{vap}}/dT > 0$), o que leva a $B > 0$.
- 2) A derivada da entalpia de vaporização (ΔH_v) em relação à temperatura deve ser negativa ($d\Delta H_v/dT < 0$) para substâncias não-associativas. Se, na equação de Clausius-Clapeyron (3.3), for considerado que o volume molar do líquido é desprezível frente ao volume molar do vapor ($V_{\text{líq}} \ll V_{\text{vap}}$) e que V_{vap} provém da equação dos gases ideais, conclui-se que $C < 0$. Veja:

$$\Delta H_v = T(V_{\text{vap}} - V_{\text{líq}}) \frac{dP_{\text{vap}}}{dT} \quad (3.3)$$

Aplicando as considerações $V_{\text{vap}} - V_{\text{líq}} \cong V_{\text{vap}} = RT/P_{\text{vap}}$:

$$\Delta H_v = RT^2 \frac{d \ln P_{\text{vap}}}{dT} = RT^2 \frac{B'}{(T+C)^2}, \text{ onde } B' \cong 2,3B.$$

Derivando a equação anterior em relação à temperatura, consegue-se:

$$\Delta H_v = \frac{2RB'CT}{(T+C)^3}. \text{ Como } \Delta H_v < 0 \text{ e } B' > 0, C < 0.$$

- 3) No ponto $T = -C$, a equação (3.2) exibe um polo. Portanto, o limite inferior de temperatura para aplicação da correlação deve estar bem acima deste valor.

Na literatura, há parâmetros de Antoine para diferentes ésteres metílicos e etílicos encontrados no biodiesel (BENZIANE *et al.*, 2011; DUAN *et al.*, 2016; FREITAS *et al.*, 2012; ROSE *et al.*, 1957; ROSE; SCHRODT, 1964; ROSE; SUPINA, 1961; SAHRAOUI *et al.*, 2016; SCOTT; MACMILLAN; MELVIN, 1952; SILVA *et al.*, 2011; TANG *et al.*, 2013; YUAN; HANSEN; ZHANG, 2005). Neste trabalho, foram novos propostos parâmetros de Antoine para vários dos ésteres analisados. Considerando que as temperaturas de interesse estejam dentro do intervalo utilizado na regressão dos parâmetros, é esperado que a equação de Antoine gere estimativas confiáveis. Em contrapartida, extrapolações das correlações para além dos seus limites de aplicabilidade podem levar a resultados absurdos, devendo, portanto, ser evitadas (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001). Caso seja necessário conhecer valores de pressão de vapor em intervalos mais amplos de temperatura, devem ser utilizadas correlações mais robustas (GMEHLING *et al.*, 2012).

A correlação de Wagner (1973) tem sido aplicada com sucesso para estimar a pressão de vapor de compostos ao longo da região líquida (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987). Neste trabalho, foi adotada a seguinte forma da referida equação:

$$\ln\left(\frac{P_{\text{vap}}}{P_c}\right) = \frac{A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^3 + D\tau^6}{T_r} \quad (3.4)$$

Onde $\tau = 1 - T_r$, sendo $T_r = T/T_c$. P_c e T_c denotam a pressão crítica [bar] e a temperatura crítica [K], respectivamente. A, B, C e D são constantes características de cada substância. A grande vantagem na utilização da equação (3.4) é que, em alguns casos, é possível extrapolá-la para além dos limites de temperatura utilizados na obtenção dos parâmetros (GMEHLING *et al.*, 2012). McGarry (1983) propôs uma metodologia para geração de constantes extrapoláveis. De acordo com ele, três restrições físicas, supostamente válidas para todas as substâncias, devem ser aplicadas no procedimento de regressão. São elas:

- 1) A solução da equação “ $0,75B(1 - T_r)^{-0,5} + 6C(1 - T_r) + 30D(1 - T_r)^4 = 0$ ” deve estar em um intervalo específico de temperatura reduzida (T_r). McGarry (1983) observou diferentes intervalos a depender das temperaturas normais de ebulição (T_b)

das substâncias. Para aquelas com $T_b > 273$ K, que é o caso dos ésteres considerados neste trabalho, deve-se ter $0,82 \leq T_r \leq 0,88$. Esta restrição é baseada nas observações de Ambrose *et al.* (1978) e de Waring (1954).

- 2) O termo $\ln(P_{\text{vap}}/P')$, onde P_{vap} provém da equação (3.4) em $T_r = 0,95$ e P' é obtida da expressão “ $\ln(P'/P_c) = -0,28278(1 + \omega)$ ” deve estar entre $-0,020 \leq \ln(P_{\text{vap}}/P') \leq -0,001$ para substâncias com $T_b > 273$ K.
- 3) A expressão “ $g = \frac{-RT_c}{(1-T_r)^{0,375}} [A + B\tau^{0,5}(1,5 - 0,5\tau) + C\tau^2(3 - 2\tau) + D\tau^5(6 - 5\tau)]$ ” deve ser calculada em $T_r = 0,5$ e em $T_r = 0,6$. Para substâncias com $T_b > 273$ K, a razão $g(T_r = 0,5)/g(T_r = 0,6)$ deve estar entre 0,99 e 1,03. Esta restrição garante que o comportamento da pressão de vapor em baixas temperaturas esteja de acordo com aquele predito pela correlação de Watson (1943).

Para comprovar a validade de sua metodologia, McGarry (1983) utilizou dados experimentais disponíveis em intervalos restritos de temperatura (normalmente entre $0,55 \leq T_r \leq 0,65$) para regredir parâmetros de uma grande variedade de substâncias. Posteriormente, as constantes foram empregadas em cálculos de pressões de vapor no intervalo de $0,5 \leq T_r \leq 1$, tendo sido obtidos excelentes resultados.

Embora parâmetros de Wagner estejam disponíveis para diversos compostos orgânicos (AMBROSE *et al.*, 1990; AMBROSE; GHIASSE, 1987, 1988, 1990, AMBROSE; GHIASSEE, 1987a, 1987b, 1988; AMBROSE; GHIASSEE; TUCKERMAN, 1988; AMBROSE; WALTON, 1989; FORERO; VELÁSQUEZ, 2011; GMEHLING *et al.*, 2012; MCGARRY, 1983; POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001), somente três trabalhos envolvendo ésteres de biodiesel foram encontrados: Duan *et al.* (2016) e Nikitin e Popov (2015, 2016a). Diante disso, foram propostas novas constantes de Wagner para vários dos ésteres estudados. Nesta etapa, o objetivo foi obter parâmetros confiáveis em termos de exatidão e, principalmente, extrapoláveis para além das temperaturas utilizadas na regressão.

3.3 Metodologia

3.3.1 Banco de dados

3.3.1.1 Constantes físicas

A Tabela 3.9 contém os valores experimentais encontrados na literatura para as constantes físicas (T_b , T_c , P_c e ω) de ésteres de ácidos graxos.

Tabela 3.9 – Dados experimentais de constantes físicas de ésteres metílicos e etílicos.^a

composto	acrônimo ^b	propriedade ^c			
		T_b [K]	T_c [K]	P_c [bar]	ω
metil caproato	ME-C6:0	423,30	612,00	28,80	0,4043
metil enantato	ME-C7:0	445,29	626,00	25,30	0,4885
metil caprilato	ME-C8:0	465,91	646,00	23,40	0,5332
metil pelargonato	ME-C9:0	486,75	665,00	20,60	0,5550
metil caprato	ME-C10:0	498,94	675,00	19,30	0,6524
metil undecanoato	ME-C11:0	523,39	694,00	17,50	
metil laurato	ME-C12:0	535,15	709,00	15,20	0,6607
metil miristato	ME-C14:0	568,15	730,00	13,20	0,7765
metil palmitato	ME-C16:0	595,15	760,00	11,70	0,7982
metil estearato	ME-C18:0	625,15	785,00	10,80	0,8529
metil oleato	ME-C18:1	620,65	777,00	12,10	0,9068
metil linoleato	ME-C18:2	619,15	778,00	12,40	0,9220
metil linolenato	ME-C18:3	620,15	779,00	14,40	0,9699
metil araquidato	ME-C20:0	642,15			
metil docosanoato	ME-C22:0	666,15			
metil erucato	ME-C22:1	666,15	817,00	9,60	
etil caproato	EE-C6:0	440,38	615,20	25,30	0,5154
etil enantato	EE-C7:0	460,64	635,00	23,60	
etil caprilato	EE-C8:0	479,76	655,00	21,60	0,5916
etil pelargonato	EE-C9:0	499,75			
etil caprato	EE-C10:0	515,95	687,00	17,40	0,6529
etil undecanoato	EE-C11:0	534,15	701,00	15,20	
etil laurato	EE-C12:0	547,48	718,00	13,70	0,6783
etil miristato	EE-C14:0	581,95	740,00	12,70	0,7897
etil palmitato	EE-C16:0		767,00	11,50	0,8641

^aOs espaços em branco denotam valores não encontrados.

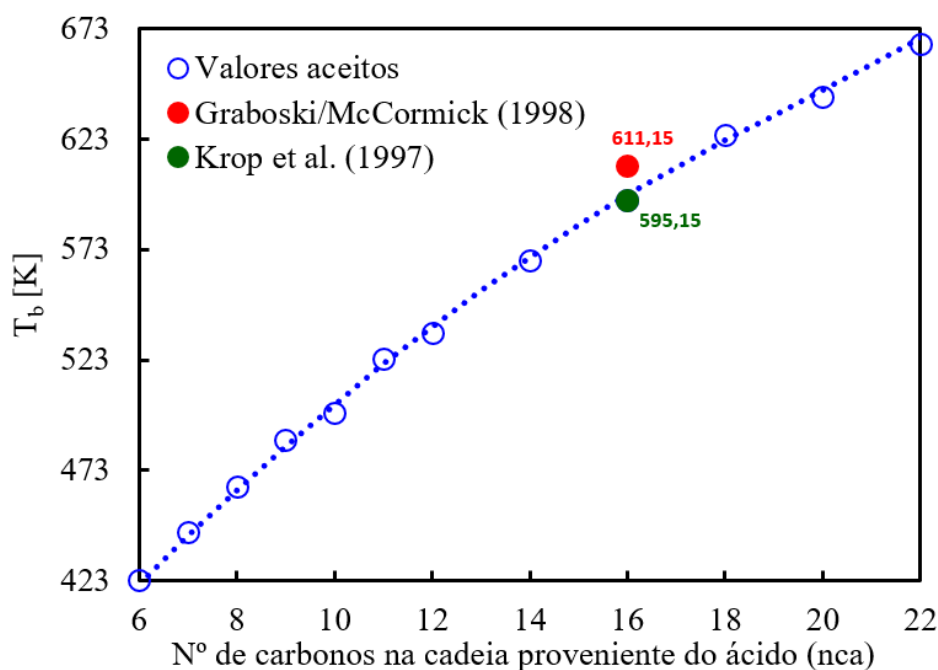
^bME: metil-éster; EE: etil-éster. Em Cx:y, x e y denotam, respectivamente, o número de carbonos e o número de ligações duplas na cadeia proveniente do ácido graxo.

^c T_b : temperatura normal de ebulição; T_c : temperatura crítica; P_c : pressão crítica; ω : fator acêntrico.

Para alguns dos compostos, os valores de T_b foram calculados por médias aritméticas de dados reportados por diferentes autores. Nestes casos, somente valores altamente

concordantes entre si foram utilizados: considerando os conjuntos de dados de todos os compostos, o máximo coeficiente de variação (ou desvio padrão relativo) foi de 0,5%, conforme apresentado no Material Suplementar¹. Embora T_b seja, por definição, a temperatura na qual um líquido evapora quando submetido à pressão (P) de 760 mmHg, foram aceitos dados obtidos no intervalo $755 \text{ mmHg} \leq P \leq 765 \text{ mmHg}$. A única exceção foi o valor para o “ME-C16:0”, medido a 747 mmHg. Isto porque o dado reportado por Krop *et al.* (1997) se correlaciona melhor com os valores aceitos para os outros ésteres saturados, conforme ilustrado no Gráfico 3.3.

Gráfico 3.3 – Comportamento “ T_b vs nca” de ésteres metílicos saturados: dados experimentais utilizados.



Para o “ME-C18:2” e “ME-C18:3”, também foram utilizados os valores publicados por Krop *et al.* (1997), que observaram um sutil aumento em T_b com o acréscimo de uma insaturação. Estes autores reportaram os mesmos valores de T_b para o “ME-C22:0” e o “ME-C22:1”. Como não foram encontrados dados em outras referências, os valores de Krop *et al.* (1997) também foram adotados. As propriedades críticas foram obtidas dos trabalhos de Nikitin e Popov (2014, 2015, 2016a, 2016b). Quanto aos fatores acêntricos seus valores foram determinados pela equação (2.2), tendo sido o termo $P_{\text{vap}}^{T_r=0,7}$ calculado pelas correlações de pressão de vapor propostas neste trabalho.

¹Disponível em <<https://goo.gl/vdLu1D>>. Acesso em: 24 fevereiro 2018.

3.3.1.2 Propriedades termofísicas

As Tabelas 3.10 e 3.11 contêm informações gerais sobre o banco de dados de pressão de vapor (P_{vap}) e de entalpia de vaporização (ΔH_v), respectivamente.

Tabela 3.10 – Sumário do banco de dados de P_{vap} .

composto	quantidade		T_{min} [K] ^a	T_{max} [K] ^a	$P_{\text{vap,min}}$ [bar] ^b	$P_{\text{vap,max}}$ [bar] ^b
	dados	referências				
ME-C6:0	91	6	262,64	422,29	3,20E-04	9,73E-01
ME-C7:0	22	2	278,10	340,35	3,45E-04	1,98E-02
ME-C8:0	85	7	282,64	432,68	1,50E-04	3,88E-01
ME-C9:0	10	1	308,71	357,68	3,97E-04	8,95E-03
ME-C10:0	93	7	260,41	483,00	1,00E-06	5,23E-01
ME-C11:0	17	1	271,35	351,21	1,00E-06	1,22E-03
ME-C12:0	109	9	281,68	531,15	1,00E-06	8,12E-01
ME-C13:0	16	1	291,53	355,31	1,00E-06	3,24E-04
ME-C14:0	100	8	300,94	570,46	1,00E-06	1,01E+00
ME-C15:0	20	1	310,17	359,29	1,00E-06	9,14E-05
ME-C16:0	96	10	303,46	600,90	1,41E-07	1,01E+00
ME-C17:0	18	1	295,86	350,43	1,76E-08	1,00E-05
ME-C18:0	69	9	316,04	543,00	9,96E-08	1,14E-01
ME-C18:1	34	4	401,21	543,00	2,71E-04	1,35E-01
ME-C18:1,OH	19	2	451,58	543,00	2,32E-03	7,99E-02
ME-C18:2	20	3	392,05	543,00	1,53E-04	1,75E-01
ME-C18:3	9	1	394,38	458,85	1,64E-04	6,27E-03
ME-C19:0	11	2	343,57	473,15	1,00E-06	6,13E-03
ME-C20:0	14	2	351,50	543,00	1,00E-06	6,70E-02
ME-C22:0	4	1	513,00	543,00	1,33E-02	3,81E-02
ME-C22:1	4	1	513,00	543,00	1,23E-02	4,12E-02
ME-C24:0	8	1	422,05	452,18	1,13E-05	1,75E-04
EE-C6:0	47	4	233,15	462,43	5,00E-06	1,75E+00
EE-C8:0	23	2	273,26	452,30	2,19E-05	4,64E-01
EE-C10:0	26	3	293,77	462,37	1,69E-05	2,24E-01
EE-C12:0	24	3	313,10	464,35	1,83E-05	9,33E-02
EE-C14:0	40	5	333,22	503,15	1,47E-05	1,15E-01
EE-C16:0	30	6	323,15	515,13	6,90E-07	9,33E-02
EE-C18:0	17	5	323,15	533,97	7,00E-08	9,33E-02
EE-C18:1	10	3	473,15	536,83	9,07E-03	9,33E-02
EE-C18:2	9	3	473,15	537,69	7,87E-03	9,33E-02

^a $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$ denotam as temperaturas mínima/máxima nas quais os dados foram encontrados.

^b $P_{\text{vap,min}}/P_{\text{vap,max}}$ denotam as pressões de vapor mínima e máxima nas quais os dados foram encontrados.

Tabela 3.11 – Sumário do banco de dados de ΔH_v .

composto	quantidade		T_{\min} [K] ^a	T_{\max} [K] ^a	$\Delta H_{v,\min}$ [kJ/mol] ^b	$\Delta H_{v,\max}$ [kJ/mol] ^b
	pontos	referências				
ME-C6:0	32	4	280,70	331,40	45,80	49,77
ME-C7:0	19	4	278,10	313,20	51,62	54,93
ME-C8:0	3	3	298,15	298,15	56,41	57,32
ME-C9:0	3	3	298,15	298,15	61,59	61,99
ME-C10:0	4	4	298,15	298,15	66,10	66,87
ME-C11:0	2	2	298,15	298,15	70,82	71,37
ME-C12:0	5	5	298,15	298,15	75,60	77,17
ME-C13:0	4	4	298,15	298,15	79,99	82,68
ME-C14:0	5	5	298,15	298,15	85,70	86,98
ME-C15:0	4	4	298,15	298,15	89,29	93,49
ME-C16:0	3	3	298,15	298,15	95,60	96,84
ME-C17:0	2	2	298,15	298,15	97,03	100,80
ME-C18:0	3	3	298,15	298,15	105,87	106,23
ME-C18:1	1	1	298,15	298,15	103,25	103,25
ME-C18:2	1	1	298,15	298,15	102,23	102,23
ME-C18:3	1	1	298,15	298,15	102,13	102,13
ME-C19:0	2	2	298,15	298,15	109,53	110,80
ME-C20:0	3	3	298,15	298,15	115,60	116,43
ME-C21:0	1	1	298,15	298,15	120,90	120,90
ME-C22:0	2	2	298,15	298,15	126,09	126,10
ME-C22:1	1	1	298,15	298,15	123,83	123,83
ME-C24:0	1	1	298,15	298,15	136,60	136,60
ME-C25:0	1	1	298,15	298,15	142,00	142,00
ME-C26:0	1	1	298,15	298,15	147,10	147,10
EE-C6:0	7	4	294,30	360,00	47,45	54,10
EE-C7:0	1	1	298,15	298,15	55,65	55,65
EE-C8:0	4	2	298,15	397,00	52,51	62,00
EE-C9:0	1	1	298,15	298,15	63,60	63,60
EE-C10:0	5	3	298,15	422,00	58,37	71,40
EE-C11:0	1	1	298,15	298,15	71,55	71,55
EE-C12:0	3	2	298,15	464,15	59,22	79,30
EE-C14:0	3	2	298,15	464,15	75,90	90,10
EE-C16:0	1	1	464,15	464,15	90,98	90,98
EE-C18:0	1	1	513,15	513,15	101,74	101,74
EE-C18:1	1	1	513,15	513,15	87,61	87,61
EE-C18:2	1	1	513,15	513,15	92,93	92,93

^a T_{\min}/T_{\max} denotam as temperaturas mínima/máxima nas quais os dados foram encontrados.

^b $\Delta H_{v,\min}/\Delta H_{v,\max}$ denotam as entalpias de vaporização mínima e máxima nas quais os dados foram encontrados.

No total, 1095 dados experimentais de P_{vap} de 31 ésteres, sendo 22 metílicos e 9 etílicos, foram coletados. Para ΔH_v , foram encontrados 133 pontos experimentais de 36 ésteres, sendo 24 metílicos e 12 etílicos. Os dados foram extraídos de 31 trabalhos publicados na literatura nos anos 1944 a 2016. Para P_{vap} , os valores abrangem amplos intervalos de

temperatura para a maioria dos compostos, tendo sido o intervalo global de 233,15 K - 600,90 K. Em contrapartida, para ΔH_v , foram conseguidos somente dados a 298,15 K para vários ésteres. Adicionalmente, percebeu-se que a maioria dos dados desta propriedade não são rigorosamente experimentais. Nestes casos, os valores reportados foram calculados pela equação de Clausius-Clapeyron, visto que a entalpia de vaporização está relacionada à inclinação da curva de pressão de vapor em função da temperatura (GMEHLING *et al.*, 2012). Ressalta-se, porém, que como esses valores estavam em concordância com dados obtidos por técnicas calorimétricas, eles foram aceitos para os propósitos deste trabalho. Maiores detalhes sobre o banco de dados desenvolvido, incluindo os pontos experimentais e as referências consultadas, podem ser encontrados no Material Suplementar.

3.3.2 Avaliação dos modelos

3.3.2.1 Constantes físicas

A seleção dos modelos mais adequados para estimativas de T_b , T_c , P_c e ω dos compostos foi realizada com base na metodologia apresentada a seguir, que pode ser resumida em duas etapas principais:

1) Análise da acurácia dos modelos

- 1.1) Foram realizadas comparações diretas entre dados experimentais e calculados com base nos seguintes parâmetros estatísticos: desvio relativo (%DR), desvio relativo absoluto (%DRA) e desvio médio relativo absoluto (%DMRA). Suas definições matemáticas são apresentadas:

$$\%DR = 100 \left(\frac{X^{\text{exp}} - X^{\text{calc}}}{X^{\text{exp}}} \right) \quad (3.5)$$

$$\%DRA = 100 \left| \frac{X^{\text{exp}} - X^{\text{calc}}}{X^{\text{exp}}} \right| \quad (3.6)$$

$$\%DMRA \text{ (ME)} = \frac{100}{N_{\text{dados,exp}}^{\text{ME}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{dados,exp}}^{\text{ME}}} \left| \frac{X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{calc}}}{X_i^{\text{exp}}} \right| \quad (3.7)$$

$$\%DMRA \text{ (EE)} = \frac{100}{N_{\text{dados,exp}}^{\text{EE}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{dados,exp}}^{\text{EE}}} \left| \frac{X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{calc}}}{X_i^{\text{exp}}} \right| \quad (3.8)$$

Onde X^{exp} e X^{calc} denotam as propriedades experimentais e calculadas, respectivamente. De forma a analisar se os modelos mais exatos para ésteres metílicos e etílicos seriam os mesmos, as acurácias dos métodos foram calculadas separadamente para as duas classes de compostos, conforme evidenciado pelas equações (3.7) e (3.8). Nelas, os somatórios percorrem o número total de dados experimentais de metil-ésteres ($N_{\text{dados,exp}}^{\text{ME}}$) e de etil-ésteres ($N_{\text{dados,exp}}^{\text{EE}}$), respectivamente.

- 1.2) Para cada propriedade, foram criados “n × n” pacotes de modelos, onde “n” denota o número de métodos avaliados. Cada pacote (i – j) deve ser entendido como uma combinação entre dois métodos de estimativa, sendo um para ésteres metílicos (i) e um para ésteres etílicos (j). A acurácia global de cada combinação foi calculada pela equação (3.9):

$$\%DMRA (i - j) = \left(\frac{100}{N_{\text{dados,exp}}^{\text{total}}} \right) \left(\sum_{k=1}^{N_{\text{dados,exp}}^{\text{ME}}} \left| \frac{X_k^{\text{exp}} - X_k^{\text{calc}}}{X_k^{\text{exp}}} \right| + \sum_{k=1}^{N_{\text{dados,exp}}^{\text{EE}}} \left| \frac{X_k^{\text{exp}} - X_k^{\text{calc}}}{X_k^{\text{exp}}} \right| \right) \quad (3.9)$$

Onde $N_{\text{dados,exp}}^{\text{total}} = N_{\text{dados,exp}}^{\text{ME}} + N_{\text{dados,exp}}^{\text{EE}}$. Após todos os cálculos de %DMRA (i – j), prosseguiu-se para a próxima etapa.

2) Análise da consistência dos conjuntos de dados combinados

- 2.1) Esta etapa teve por objetivo analisar a plausibilidade de combinação entre valores experimentais e estimados, de forma a evitar problemas similares àquele descrito no Gráfico 3.2. Inicialmente, uma grande variedade de ésteres metílicos (ME) e etílicos (EE) ocorrentes em diferentes biodieséis foi cadastrada no banco de dados. No total, 40 pares “ME/EE” correspondentes, com tamanhos de cadeia variando de 6 a 26 átomos de carbono, incluindo espécies saturadas e insaturadas, foram extraídos de artigos científicos e de catálogos comerciais (Sigma-Aldrich, ChemSpider e Nu-ChekPrep)².

²Disponíveis em: <www.sigmaaldrich.com>, <www.chemspider.com>, <www.nu-chekprep.com>. Acesso em: 24 fevereiro 2018.

2.2) Haja vista que para os compostos da Tabela 3.9 já existem dados confiáveis de T_b , T_c , P_c e ω , a tarefa principal foi identificar quais modelos seriam os mais apropriados para preencher as lacunas nos valores destas propriedades para os outros compostos cadastrados. Para tal, foi verificado se os conjuntos de dados contendo valores experimentais e estimados obedeceriam aos seguintes comportamentos empíricos observados para ésteres:

2.2.1) pertencentes a um par “ME/EE” correspondente:

$$T_{b(EE-Cx:y)} > T_{b(ME-Cx:y)} \quad (3.10)$$

$$T_{c(EE-Cx:y)} > T_{c(ME-Cx:y)} \quad (3.11)$$

$$P_{c(EE-Cx:y)} < P_{c(ME-Cx:y)} \quad (3.12)$$

$$\omega_{(EE-Cx:y)} > \omega_{(ME-Cx:y)} \quad (3.13)$$

2.2.2) adjacentes em uma mesma série homóloga:

$$T_{b(i+1)} > T_{b(i)} \quad (3.14)$$

$$T_{c(i+1)} > T_{c(i)} \quad (3.15)$$

$$P_{c(i+1)} < P_{c(i)} \quad (3.16)$$

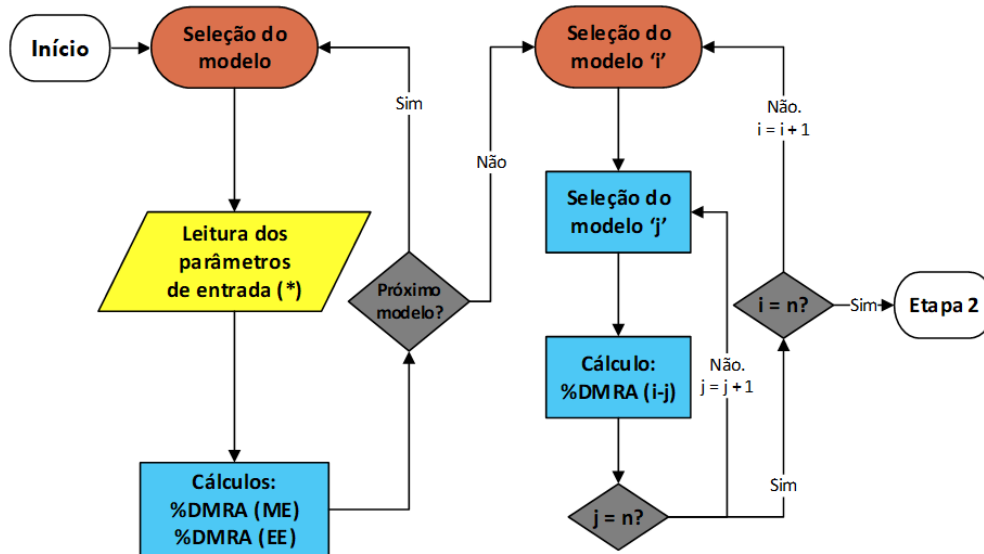
$$\omega_{(i+1)} > \omega_{(i)} \quad (3.17)$$

Onde X_{i+1} and X_i denotam as propriedades dos compostos vizinhos em relação ao número de átomos de carbono na cadeia proveniente do ácido graxo. Cinco séries homólogas foram investigadas: saturados, monoinsaturados, di-insaturados, tri-insaturados e tetra-insaturados.

Analisando os parâmetros de entrada dos modelos avaliados (Tabelas 3.1 a 3.4), percebe-se que, em alguns casos, valores de T_b são requeridos para estimativas de T_c ($T_b \rightarrow T_c$), mas a recíproca não é verdadeira ($T_c \nrightarrow T_b$). Similarmente, $T_c \rightarrow P_c$, porém $P_c \nrightarrow T_c$; $P_c \rightarrow \omega$ mas $\omega \nrightarrow P_c$. Como os perfis recomendados de cada propriedade, contendo dados experimentais e estimados, seriam repassados para as etapas posteriores, a seguinte ordem de validação foi adotada: 1) métodos para T_b ; 2) métodos para T_c ; 3) métodos para P_c e 4) métodos para ω .

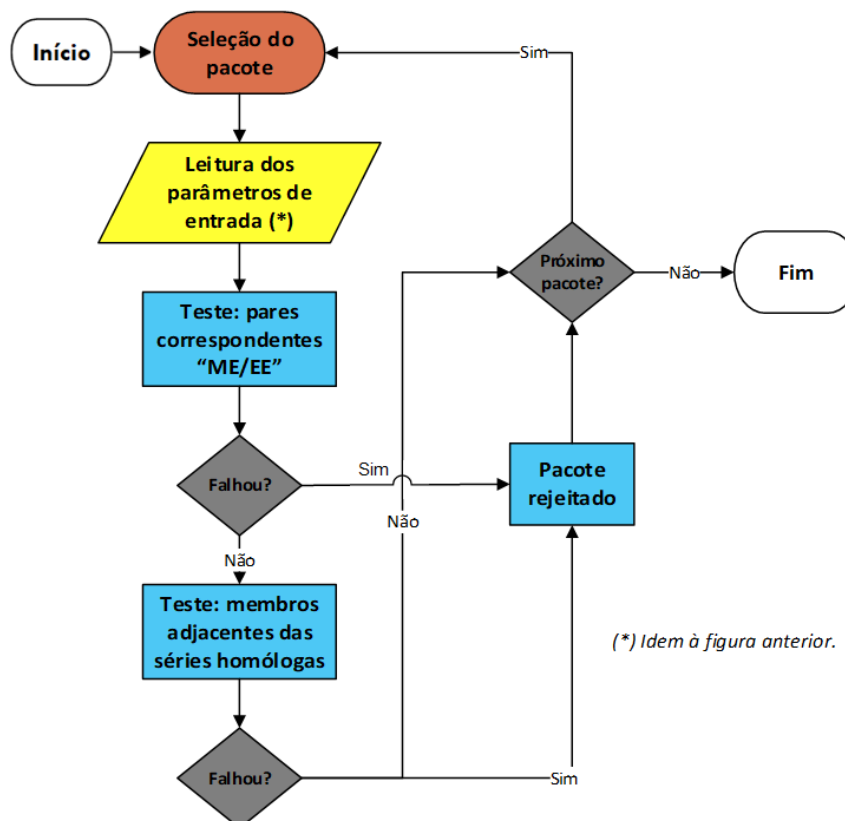
Diagramas esquematizados das etapas anteriores são apresentados nas Figuras 3.1 e 3.2, respectivamente.

Figura 3.1 – Fluxograma: Etapa 1 (análise da acurácia dos modelos).



(*) Para os compostos da Tabela 3.9, foram usados os dados experimentais. Para todos os outros, foram usados os métodos de estimativa recomendados.

Figura 3.2 – Fluxograma: Etapa 2 (análise da consistência dos conjuntos de dados combinados).



(*) Idem à figura anterior.

3.3.2.2 Propriedades termofísicas

Além daqueles apresentados nas equações (3.5) e (3.6), foram utilizados os seguintes parâmetros para avaliar a acurácia dos métodos capazes de estimar P_{vap} e ΔH_v :

$$\%DMRA \text{ (ME)} = \frac{100}{N_{\text{dados,est}}^{\text{ME}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{dados,est}}^{\text{ME}}} \left| \frac{X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{calc}}}{X_i^{\text{exp}}} \right| \quad (3.18)$$

$$\%DMRA \text{ (EE)} = \frac{100}{N_{\text{dados,est}}^{\text{EE}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{dados,est}}^{\text{EE}}} \left| \frac{X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{calc}}}{X_i^{\text{exp}}} \right| \quad (3.19)$$

$$\%DMRA \text{ (total)} = \frac{100}{N_{\text{dados,est}}^{\text{total}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{dados,est}}^{\text{total}}} \left| \frac{X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{calc}}}{X_i^{\text{exp}}} \right| \quad (3.20)$$

Das equações anteriores, nota-se que as médias dos desvios relativos absolutos foram calculadas considerando o número de dados estimados para metil-ésteres ($N_{\text{dados,est}}^{\text{ME}}$), etil-ésteres ($N_{\text{dados,est}}^{\text{EE}}$) e total ($N_{\text{dados,est}}^{\text{total}} = N_{\text{dados,est}}^{\text{ME}} + N_{\text{dados,est}}^{\text{EE}}$). Isto porque, conforme será detalhado nas Seções 5.1.5 e 5.1.6, alguns modelos não puderam ser testados utilizando o banco de dados completo.

Dada a dificuldade de estimar pressões de vapor dos compostos presentes no biodiesel, foram avaliadas as quantidades de estimativas falhas retornadas por cada método. Segundo Gmehling *et al.* (2012), o limite superior tolerado para incertezas nos cálculos de P_{vap} deve ser da ordem de 10%. Para quantificar este critério, definiu-se que:

$$\%EF = 100 \left(\frac{N_{\%DRA > 10\%}}{N_{\text{dados}}} \right) \quad (3.21)$$

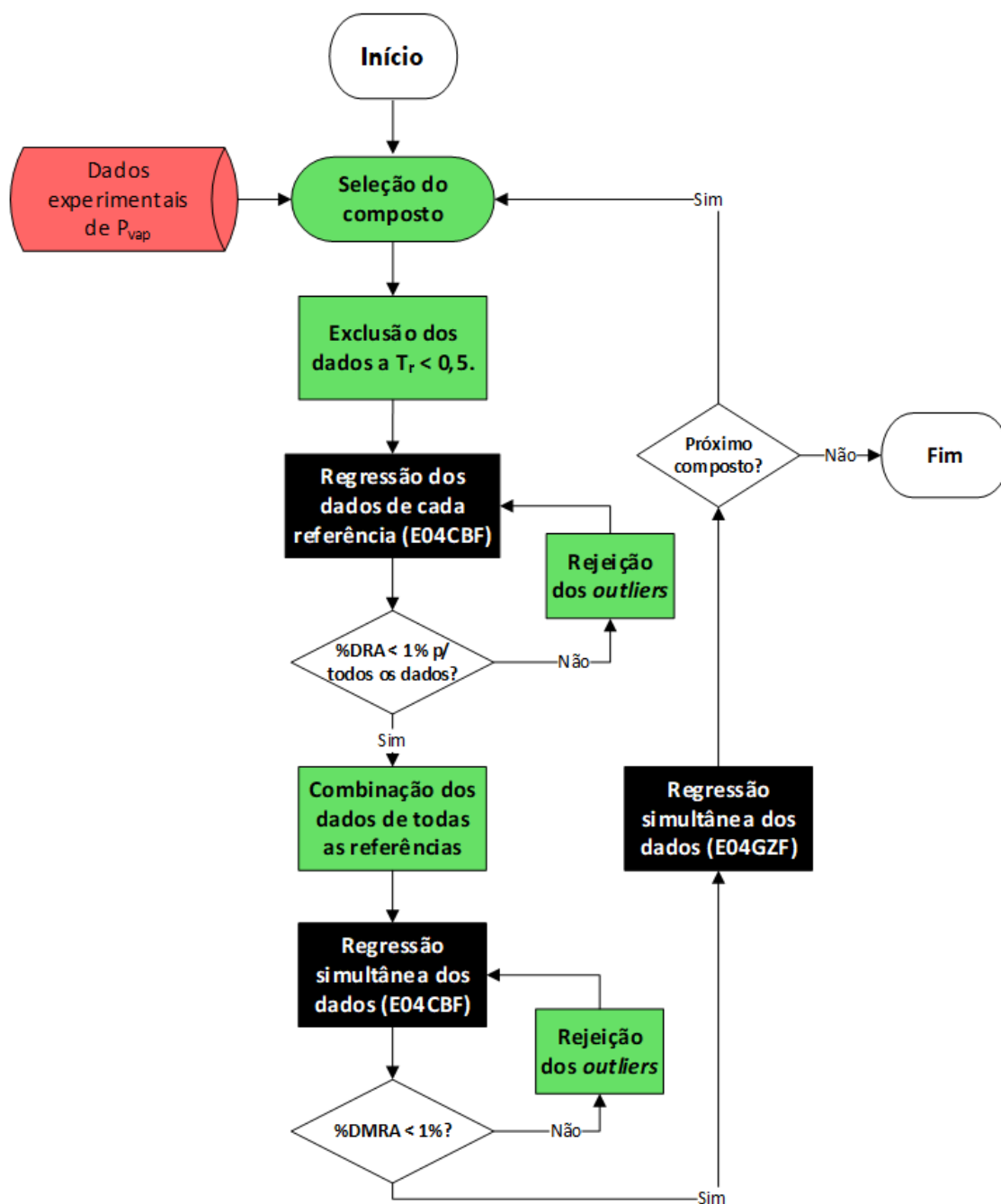
Onde %EF é o percentual de estimativas falhas. Este parâmetro foi analisado separadamente para ésteres metílicos ($N_{\text{dados}} = N_{\text{dados,est}}^{\text{ME}}$) e etílicos ($N_{\text{dados}} = N_{\text{dados,est}}^{\text{EE}}$).

3.3.3 Proposição das correlações de pressão de vapor

3.3.3.1 Antoine

O procedimento adotado para a obtenção dos parâmetros de Antoine é apresentado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Fluxograma: metodologia para geração das constantes de Antoine.
(Os elementos pintados nas cores verde, vermelha e preta ilustram procedimentos realizados por sub-rotinas implementadas no Excel®, Access® e FORTRAN-90, respectivamente.)



Inicialmente, foram excluídos os valores a baixas temperaturas ($T_r < 0,5$) para as substâncias cujos parâmetros de Wagner seriam posteriormente regredidos. Isto porque, conforme apresentado na Seção 3.2, a metodologia de McGarry (1983) é válida no domínio $0,5 \leq T_r \leq 1$. Após esta etapa, o número de dados foi reduzido de 1095 para 839.

Percebeu-se que os valores de pressão de vapor reportados por diferentes autores podem diferir significativamente. Possivelmente, isto está relacionado às purezas dos reagentes

ou às incertezas dos métodos de medição utilizados. Por esta razão, os dados remanescentes foram avaliados segundo um procedimento proposto por Gmehling *et al.* (2012):

- I) A consistência interna dos dados de cada referência foi verificada ao ajustá-los à equação (3.2). Durante este procedimento, os seguintes critérios foram adotados:
- Cada conjunto de dados deveria conter pelo menos 6 pontos experimentais, de forma a garantir que a razão entre o número de dados e o número de parâmetros ajustáveis fosse igual ou superior a 2. Conjuntos menores foram rejeitados.
 - Caso o desvio relativo absoluto (%DRA) entre o valor experimental e o calculado fosse superior a 1%, o dado experimental (denominado aqui *outlier*) seria removido e um novo ajuste seria realizado. Se após as remoções restassem menos do que 6 pontos no conjunto de dados, este seria rejeitado.

Após este tratamento inicial, restaram 442 pontos no banco de dados, tendo sido 138 pontos excluídos pelo primeiro critério e 259 pelo segundo.

- II) Os dados remanescentes foram combinados para cada componente. Os conjuntos globais de dados foram ajustados à equação (3.2). Similarmente à etapa anterior, as regressões foram efetuadas diversas vezes para cada composto. Em cada tentativa, os valores experimentais gerando %DRA > 1% foram excluídos até que os desvios médios fossem inferiores a 1% para todas as substâncias. Ao final deste procedimento, restaram 348 dados experimentais.

As regressões foram efetuadas com base na minimização da seguinte função objetivo (FO):

$$FO = \sum_{i=1}^{N_{\text{dados}}} \left(\frac{P_{\text{vap}_i}^{\text{exp}} - P_{\text{vap}_i}^{\text{calc}}}{P_{\text{vap}_i}^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (3.22)$$

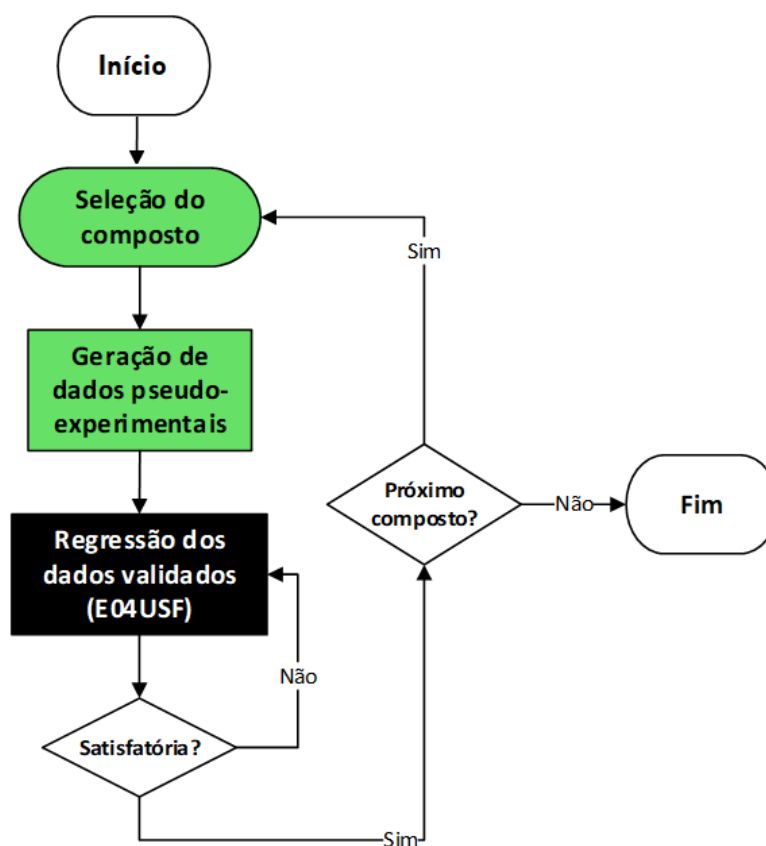
Onde $P_{\text{vap}}^{\text{exp}}$ e $P_{\text{vap}}^{\text{calc}}$ denotam as pressões experimentais e calculadas. A escolha desta função objetivo deveu-se a sua maior robustez, uma vez que ela potencializa os desvios elevando-os ao quadrado. Os somatórios nesta equação percorreram os dados experimentais disponíveis por referência (etapa I) e por composto (etapa II). Para a validação dos dados, foi utilizada a sub-

rotina E04CBF da biblioteca numérica NAG (The NAG Fortran Library, 2017), que contém implementado o método Simplex proposto por Nelder e Mead (1964). Com os dados validados, os parâmetros obtidos pelo método Simplex (E04CBF) foram utilizados como estimativas iniciais em uma versão modificada do método de Gauss-Newton, implementada na sub-rotina E04GZF da mesma biblioteca. A justificativa para a escolha destes métodos refere-se às suas adequações para a resolução de problemas de regressões não-lineares sem restrição, a exemplo da equação (3.22).

3.3.3.2 Wagner

O procedimento adotado para a obtenção dos parâmetros de Wagner é apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Fluxograma: metodologia para geração das constantes de Wagner. (Os elementos pintados nas cores verde e preta ilustram procedimentos realizados por sub-rotinas implementadas no Excel® e FORTRAN-90, respectivamente.)



Após o tratamento dos dados experimentais, restou uma quantidade limitada de valores de pressão de vapor para alguns ésteres. De forma a garantir que as razões entre o número de dados e o número de parâmetros ajustáveis fossem satisfatórias (≥ 2), foram

utilizados dados pseudo-experimentais gerados pelas correlações de Antoine de cada composto. Este procedimento foi anteriormente proposto por Forero e Velásquez (2011). Assim, na regressão dos parâmetros de Wagner, a seguinte função objetivo (FO) foi minimizada:

$$FO = \sum_{i=1}^{N_{\text{dados,pexp}}} \left(\frac{P_{\text{vap}_i}^{\text{pexp}} - P_{\text{vap}_i}^{\text{calc}}}{P_{\text{vap}_i}^{\text{pexp}}} \right)^2 \quad (3.23)$$

Onde $P_{\text{vap}}^{\text{pexp}}$ e $P_{\text{vap}}^{\text{calc}}$ denotam as pressões de vapor pseudo-experimentais e calculadas, respectivamente. Para todos os ésteres, os dados pseudo-experimentais ($N_{\text{dados,pexp}}$) foram gerados utilizando o passo $T = 1$ K ao longo do intervalo de validade das correlações de Antoine. Embora as restrições utilizadas nas regressões tenham sido bem similares àquelas propostas por McGarry (1983), modificações nas duas primeiras foram adotadas:

- 1) Observou-se que os valores de T_r minimizando a expressão “ $0,75B(1 - T_r)^{-0,5} + 6C(1 - T_r) + 30D(1 - T_r)^4 = 0$ ” estavam compreendidos entre 0,86 e 0,90. Esta modificação foi realizada de forma estritamente empírica. Isto é, no curso das regressões, percebeu-se que o valor mínimo da expressão em questão seria obtido entre 0,86 e 0,90 para os ésteres de ácidos graxos.
- 2) Valores de fatores acêntricos não estavam disponíveis para os ésteres avaliados. Portanto, para contornar este problema, foi inserida, no cálculo de P' , a definição de Pitzer *et al.* (1955) para o parâmetro em questão. Assim, pode-se substituir a expressão “ $\ln \left(\frac{P'}{P_c} \right) = -0,28278(1 + \omega)$ ” por “ $\ln \left(\frac{P'}{P_c} \right) = 0,28278 \left[\log \left(\frac{P_{\text{vap}}^{T_r=0,7}}{P_c} \right) \right]$ ”, sendo $P_{\text{vap}}^{T_r=0,7}$ calculado pela equação (3.4).

Para realizar as regressões, foi aplicada a sub-rotina E04USF da biblioteca numérica NAG (The NAG Fortran Library, 2017), a qual utiliza um método de programação sequencial quadrática recomendado para resolver problemas de otimização não-linear sujeitos a restrições lineares e não lineares, a exemplo do caso em questão.

3.3.3.3 Análise dos parâmetros

Os parâmetros obtidos para as correlações de Antoine e de Wagner foram confrontados com aqueles disponíveis na literatura (Tabela 3.12). Como principais critérios de

comparação, foram utilizadas a exatidão e a amplitude do intervalo de aplicabilidade das correlações. Os parâmetros de Wagner propostos por Nikitin e Popov (2015, 2016a) não foram considerados, visto que os autores não comentam sobre as temperaturas nas quais estes são válidos.

Tabela 3.12 – Parâmetros de correlações de P_{vap} disponíveis na literatura.

parâmetros	abreviatura	tipo da correlação	
		Antoine	Wagner
Benziane <i>et al.</i> (2011)	BEN	X	
Scott <i>et al.</i> (1952)	SMM	X	
Rose/Supina (1961)	RS	X	
Rose <i>et al.</i> (1957)	RAJS	X	
Silva <i>et al.</i> (2011)	SFMK	X	
Tang <i>et al.</i> (2013)	TDHX	X	
Rose/Schrodt (1964)	RV	X	
Freitas <i>et al.</i> (2012)	FOLC	X	
Sahraoui <i>et al.</i> (2016)	SAH	X	
Duan <i>et al.</i> (2016)	DU	X	X
Yuan <i>et al.</i> (2005)	YHZ	X	

Como critério secundário de comparação, foram avaliadas as acurácias das correlações para cálculos de entalpia de vaporização. Isto foi possível porque, para as temperaturas nas quais os dados de ΔH_v estão disponíveis, os valores de P_{vap} são muito baixos, o que valida a consideração de comportamento ideal para a fase gasosa. Portanto, da equação de Clausius-Clapeyron, foram obtidas as seguintes expressões:

$$\Delta H_v^{\text{ant}} = \frac{RT^2}{\log(e)} \frac{B}{(T+C)^2} \quad (3.24)$$

$$\Delta H_v^{\text{wag}} = RT^2 \left[-\frac{[A+1,5B\tau^{0,5}+3C\tau^2+6D\tau^5]}{T} - T_c \left(\frac{A\tau+B\tau^{1,5}+C\tau^3+D\tau^6}{T^2} \right) \right] \quad (3.25)$$

Onde ΔH_v^{ant} e ΔH_v^{wag} são as entalpias de vaporização obtidas pelas correlações de Antoine e de Wagner, respectivamente. R é a constante universal dos gases. (e) denota o número de Euler. As expressões (3.24) e (3.25) são válidas somente para as formas das correlações adotadas neste trabalho. Aquelas adotadas pelos outros autores (Tabela 3.12), bem como os valores dos parâmetros por eles reportados, estão disponíveis no Material Suplementar.

4. FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS DESENVOLVIDAS

4.1 Comparação entre os modelos

Considerando o objetivo deste trabalho, seria necessário implementar somente os métodos capazes de estimar as constantes físicas e as propriedades termofísicas avaliadas. No entanto, o procedimento de implementação tomou proporções maiores, culminando em uma ferramenta computacional denominada OCTOPUS³.

OCTOPUS é uma biblioteca de funções a ser utilizada para a estimativa de propriedades físico-químicas de compostos orgânicos moleculares e de líquidos iônicos. Grande parte das funções é relativa a modelos de Contribuição de Grupos ou baseados no Princípio dos Estados Correspondentes; uma minoria é relativa a correlações generalistas, isto é, equações cujas aplicações não requerem parâmetros específicos de um dado composto.

Esta biblioteca é distribuída como um suplemento do Excel[®], em virtude da facilidade de acesso a este *software* e do grande número de recursos disponíveis para manipulação de dados e análise de resultados. O código computacional (37435 linhas) foi desenvolvido na linguagem *Visual Basic for Applications* e contém 264 funções relativas a 188 métodos de estimativa abrangendo 18 propriedades de interesse para simulações de processos. Embora vários dos modelos implementados estejam disponibilizados em *softwares* comerciais para cálculos termodinâmicos (p. ex., ARTIST, PREDICT, ProPred, Cranium), estes requerem licenças que podem ter custos de aquisição e manutenção proibitivos, sobretudo para grupos de pesquisa e companhias de pequeno porte. Diante do exposto, acredita-se que a disponibilização gratuita desta ferramenta represente uma grande contribuição para a comunidade.

4.1.1 Modelos e propriedades

Foram realizadas buscas exaustivas por métodos capazes de estimar as propriedades englobadas no OCTOPUS, tanto para compostos orgânicos moleculares quanto para líquidos iônicos. O objetivo foi incluir todos os modelos encontrados. No total, foram consultados 4 livros (GMEHLING *et al.*, 2012; POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001; REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987; REID; PRAUSNITZ; SHERWOOD, 1977) e 181 artigos científicos. Um sumário acerca dos modelos e propriedades disponíveis é apresentado na Tabela

³Uma versão desatualizada da ferramenta está disponível em <<https://goo.gl/1X2qkd>>. Acesso em: 24 fevereiro 2018. A versão desta tese será disponibilizada tão logo seja concluído o manual do usuário.

4.1:

Tabela 4.1 – Status atual da ferramenta OCTOPUS: modelos e propriedades.

propriedade	abreviatura	quantidade de modelos ^a				
		compostos orgânicos moleculares			líquidos iônicos	
		PEC	CG	Outros	PEC	CG
densidade (líquidos)	DensL	15	7	-	1	10
viscosidade (líquidos)	ViscL	2	10	-	-	6
viscosidade (gases)	ViscG	3	1	-	-	-
condutividade térmica (líquidos)	LambdaL	3	2	3	3	5
condutividade térmica (gases)	LambdaG	3	1	3	-	-
capacidade calorífica (líquidos)	CpL	3	10	-	1	10
capacidade calorífica (gases ideais)	CpIG	-	3	-	-	-
temperatura de fusão	Tm	-	4	-	-	-
temperatura normal de ebulição	Tb	-	9	-	-	2
temperatura crítica	Tc	-	18	1	-	2
pressão crítica	Pc	-	13	1	-	2
volume crítico (molar)	Vc	2	13	1	-	2
fator acêntrico	Omega	5	4	-	1	-
tensão superficial	SigmaL	4	3	-	1	3
entalpia padrão de formação	DeltaHf	-	3	-	-	-
energia livre de Gibbs padrão de formação	DeltaGf	-	4	-	-	-
entalpia de fusão	DeltaHm	-	2	-	-	-
entalpia de vaporização	DeltaHv	11	11	4	-	-
entropia de vaporização	DeltaSv	6	3	4	-	-
pressão de vapor	Pvap	10	8	-	-	-
volume de van der Waals	Vvdw	-	2	-	-	-
Total		67	131	17	7	42

^aPEC: Princípio dos Estados Correspondentes; CG: Contribuição de Grupos; Outros: correlações generalistas.

Observa-se que, para a maioria das propriedades, há vários modelos implementados. Muitos destes, por terem sido recentemente publicados, não estão disponíveis em *softwares* comerciais ou em simuladores de processos, o que é um aspecto positivo desta ferramenta.

4.1.2 Interface gráfica

De forma a facilitar a interação usuário-código, foi desenvolvida uma interface visual. Em síntese, esta foi utilizada para dois propósitos fundamentais: 1) registrar as informações dos compostos cujas propriedades seriam estimadas; 2) fragmentá-los utilizando as unidades estruturais dos métodos de Contribuição de Grupos.

Os formulários permitem a criação de um banco de compostos, que pode armazenar até 65534 registros. Neste trabalho foram considerados 80 ésteres, sendo 40 metílicos e 40 etílicos. A Figura 4.1 apresenta as substâncias cadastradas.

Figura 4.1 – Base de compostos utilizada neste trabalho.

The screenshot shows a software window titled "Organic Molecular Compounds" with a search bar and a "Filter by" dropdown set to "Formula". Below is a table of "Registered compounds" with columns for ID, English Name, Alternative Name, Formula, Acronym, Class, and Subclass. The table lists 17 entries, including methyl hexanoate through methyl octadecanoate. At the bottom, there is a control panel with buttons: "New compound" (labeled "cadastrar"), "Delete compound" (labeled "deletar"), "Check/Edit info." (labeled "editar informações"), and "Edit groups" (labeled "editar grupos"). To the right of these buttons are four more buttons: "Add to list", "Remove from list", "Remove all", and "Confirm and leave".

ID	English Name	Alternative Name	Formula	Acronym	Class	Subclass
1	methyl hexanoate	methyl caproate	C7H14O2	ME-C6:0	ME	Saturated
2	methyl heptanoate	methyl enanthate	C8H16O2	ME-C7:0	ME	Saturated
3	methyl octanoate	methyl caprylate	C9H18O2	ME-C8:0	ME	Saturated
4	methyl nonanoate	methyl pelargonate	C10H20O2	ME-C9:0	ME	Saturated
5	methyl decanoate	methyl caprate	C11H22O2	ME-C10:0	ME	Saturated
6	methyl undecanoate		C12H24O2	ME-C11:0	ME	Saturated
7	methyl dodecanoate	methyl laurate	C13H26O2	ME-C12:0	ME	Saturated
8	methyl tridecanoate		C14H28O2	ME-C13:0	ME	Saturated
9	methyl tetradecanoate	methyl myristate	C15H30O2	ME-C14:0	ME	Saturated
10	methyl cis-9-tetradecenoate	methyl myristoleate	C15H28O2	ME-C14:1	ME	1-Unsaturated
11	methyl pentadecanoate		C16H32O2	ME-C15:0	ME	Saturated
12	methyl cis-10-pentadecenoate		C16H30O2	ME-C15:1	ME	1-Unsaturated
13	methyl hexadecanoate	methyl palmitate	C17H34O2	ME-C16:0	ME	Saturated
14	methyl cis-9-hexadecenoate	methyl palmitoleate	C17H32O2	ME-C16:1	ME	1-Unsaturated
15	methyl heptadecanoate	methyl margarate	C18H36O2	ME-C17:0	ME	Saturated
16	methyl cis-10-heptadecenoate		C18H34O2	ME-C17:1	ME	1-Unsaturated
17	methyl octadecanoate	methyl stearate	C19H38O2	ME-C18:0	ME	Saturated

4.1.2.1 Adição/Remoção/Edição de compostos

As adições, remoções e edições de compostos foram realizadas utilizando-se os botões “New compound”, “Delete compound” e “Check/Edit info.”, respectivamente. Sempre que fosse desejado cadastrar ou editar uma substância, as janelas apropriadas seriam disponibilizadas, conforme ilustrado nas Figuras 4.2 e 4.3.

Figura 4.2 – Formulário para adição de compostos.

Compound Information

General information

ID: 1 CAS-No: Formula: Acronym:

IUPAC name: Alternative name:

Type: Class: Subclass: Availability of Structure File (JPEG): Yes No

Physical/Chemical properties

General | Exp./Ref. data

MM: g/mol Tm: K Tb: K Tc: K Pc: bar

Vc: cm3/mol Zc: Zra (Spencer-Danner): ω:

μ: debye V (vdw): cm3/mol Sriel polar factor: Riedel factor:

Edit information Clear information Save information ?

Embora não seja mandatória, a completa especificação dos campos destacados é de grande importância, visto que eles são parâmetros de entrada para vários dos modelos implementados. Para os ésteres deste trabalho, foram cadastradas somente as constantes físicas mais relevantes, conforme ilustrado a seguir.

Figura 4.3 – Formulário para edição de compostos.

Compound Information

General information

ID: 18 CAS-No: 112-62-9 Formula: C19H36O2 Acronym: ME-C18:1

IUPAC name: methyl cis-9-octadecenoate Alternative name: methyl oleate

Type: Ester Class: ME Subclass: 1-Unsaturated Availability of Structure File (JPEG): Yes No

Physical/Chemical properties

General | Exp./Ref. data

MM: 296,49 g/mol Tm: 252,94 K Tb: 620,65 K Tc: 777,00 K Pc: 12,10 bar

Vc: cm3/mol Zc: Zra (Spencer-Danner): ω: 0,907

μ: debye V (vdw): cm3/mol Sriel polar factor: Riedel factor:

Edit information Clear information Save information ?

Para a aplicação dos métodos de Contribuição de Grupos, foi necessário fragmentar as moléculas. Este procedimento foi realizado de forma simples: ao acionar o botão “Edit Groups” (Figura 4.1), uma tela contendo todos os modelos disponíveis é apresentada. Após a seleção do método de interesse, surge o formulário “Groups Edition” (Figura 4.4). O fracionamento do metil oleato utilizando os grupos do método de Joback e Reid (1987) é exemplificada a seguir:

Figura 4.4 – Formulário para fragmentação das estruturas dos compostos.

The screenshot shows the 'Groups Edition' window with the following details:

- General Info.:** ID: 18, Formula: C19H36O2, Acronym: ME-C18:1, IUPAC name: methyl cis-9-octadecenoate.
- Selected method:** Joback-Reid (1987), Alternative name: methyl oleate.
- Covered properties:** Tm, Tb, Tc, Pc, Vc, ηL, CpIG, ΔHm (298 K), ΔHv (Tb), ΔH0f (298 K), ΔG.
- Identification:** JR.
- Structural formula:** CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCCCOC(=O)C (methyl oleate). Red boxes highlight navigation controls for 'compostos' and 'modelos'.
- Group specification:**

Method		Compound		
ID	Group	ID	Quantity	Group
1	-CH3	1	2	-CH3
2	-CH2-	2	14	-CH2-
3	>CH-	28	1	-COO- (ester)
4	>C<	6	2	=CH-
5	=CH2			
6	=CH-			
7	=C<			
8	=C=			
9	≡CH			
10	≡C-			
11	-CH2- (ring)			
12	>CH- (ring)			
13	>C< (ring)			
14	=CH- (ring)			
15	=C< (ring)			
16	-F			
17	-Cl			
18	-Br			
19	-I			
20	-OH (alcohol)			
21	-OH (phenol)			
22	-O- (nonring)			
23	-O- (ring)			
24	>C=O (nonring)			
25	>C=O (ring)			
26	O=CH- (aldehyde)			

Finalizada a fragmentação de todos os compostos pelos grupos de um modelo, prosseguiu-se para o método posterior utilizando-se as barras de navegação destacada em vermelho.

4.1.2.2 Criando uma lista de estimativa

Uma vez cadastradas as informações mais relevantes dos compostos, incluindo suas montagens pelos métodos de Contribuição de Grupos, foram criadas listas de estimativas, a exemplo da ilustrada na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Formulário para criação de listas de compostos.

The screenshot shows the 'Organic Molecular Compounds' application window. At the top, there is a search bar with an 'Input' field and a 'Filter by' dropdown menu set to 'IUPAC name'. Below this is a table of 'Registered compounds' with columns for ID, English Name, Alternative Name, Formula, Class, and Subclass. The table lists 17 compounds, including methyl hexanoate through methyl octadecanoate. Below the table are four action buttons: 'New compound', 'Delete compound', 'Check/Edit info.', and 'Edit groups'. At the bottom, there is an 'Estimation list' section containing a smaller table of selected compounds (IDs 1, 2, 4, 7, 9, 11, 13, 16) and four corresponding action buttons: 'Add to list', 'Remove from list', 'Remove all', and 'Confirm and leave'. Red boxes and labels ('inserir', 'remover', 'limpar lista', 'confirmar') are overlaid on the interface to highlight these actions.

ID	English Name	Alternative Name	Formula	Class	Subcla
1	methyl hexanoate	methyl caproate	C7H14O2	FAME	Satura
2	methyl heptanoate	methyl enanthate	C8H16O2	FAME	Satura
3	methyl octanoate	methyl caprylate	C9H18O2	FAME	Satura
4	methyl nonanoate	methyl pelargonate	C10H20O2	FAME	Satura
5	methyl decanoate	methyl caprate	C11H22O2	FAME	Satura
6	methyl undecanoate		C12H24O2	FAME	Satura
7	methyl dodecanoate	methyl laurate	C13H26O2	FAME	Satura
8	methyl tridecanoate		C14H28O2	FAME	Satura
9	methyl tetradecanoate	methyl myristate	C15H30O2	FAME	Satura
10	methyl cis-9-tetradecenoate	methyl myristoleate	C15H28O2	FAME	1-Unsa
11	methyl pentadecanoate		C16H32O2	FAME	Satura
12	methyl cis-10-pentadecenoate		C16H30O2	FAME	1-Unsa
13	methyl hexadecanoate	methyl palmitate	C17H34O2	FAME	Satura
14	methyl cis-9-hexadecenoate	methyl palmitoleate	C17H32O2	FAME	1-Unsa
15	methyl heptadecanoate	methyl margarate	C18H36O2	FAME	Satura
16	methyl cis-10-heptadecenoate		C18H34O2	FAME	1-Unsa
17	methyl octadecanoate	methyl stearate	C19H38O2	FAME	Satura

ID	Compound
1	methyl hexanoate
2	methyl heptanoate
4	methyl nonanoate
7	methyl dodecanoate
9	methyl tetradecanoate
11	methyl pentadecanoate
13	methyl hexadecanoate
16	methyl cis-10-heptadecenoate

O botão “Confirm and Leave”, quando acionado, imprime as informações dos compostos no ambiente da planilha eletrônica (Figura 4.6). Este recurso facilitou consideravelmente os procedimentos de estimativa.

Figura 4.6 – Informações dos compostos impressas na planilha eletrônica.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	ID_Comp	English name	Formula	MM (g/mol)	Tm [K]	Tb [K]	Tc [K]	Pc [Pa]	Vc [m3/mol]	Omega
2	1	methyl hexanoate	C7H14O2	130,18		423,30	612	2880000		0,4043
3	2	methyl heptanoate	C8H16O2	144,21		445,29	626	2530000		0,4885
4	4	methyl nonanoate	C10H20O2	172,26	238,16	486,75	665	2060000		0,5550
5	7	methyl dodecanoate	C13H26O2	214,34	277,45	535,15	709	1520000		0,6607
6	9	methyl tetradecanoate	C15H30O2	242,40	291,24	568,15	730	1320000		0,7765
7	11	methyl pentadecanoate	C16H32O2	256,42	291,62					
8	13	methyl hexadecanoate	C17H34O2	270,45	301,63	595,15	760	1170000		0,7982
9	16	methyl cis-10-heptadecenoate	C18H34O2	282,46	257,13					

4.1.3 Aplicação das funções

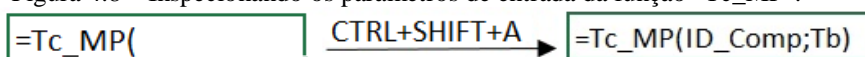
O procedimento de estimativa deve ocorrer diretamente nas células da planilha. A sintaxe das funções obedece uma nomenclatura padrão: primeiro, escreve-se a abreviatura da propriedade (Tabela 4.1); segundo, a abreviatura do modelo (Tabelas 3.1 a 3.4, 3.7 e 3.8). A aplicação do método de Marrero e Pardillo (1999) para estimar a temperatura crítica exemplifica este procedimento:

Figura 4.7 – Sintaxe da função "Tc_MP".



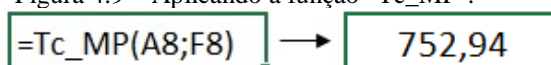
Como cada função tem parâmetros de entrada diferentes, seria inviável memorizar todos eles. Para contornar este problema, o seguinte recurso foi utilizado:

Figura 4.8 – Inspecionando os parâmetros de entrada da função "Tc_MP".



Com as informações registradas impressas na planilha eletrônica, as funções puderam ser aplicadas. Por exemplo, para o metil hexadecanoato, conforme ilustrado na Figura 4.6, os valores de "ID_Comp" e "Tb" estão nas células "A8" e "F8". Logo:

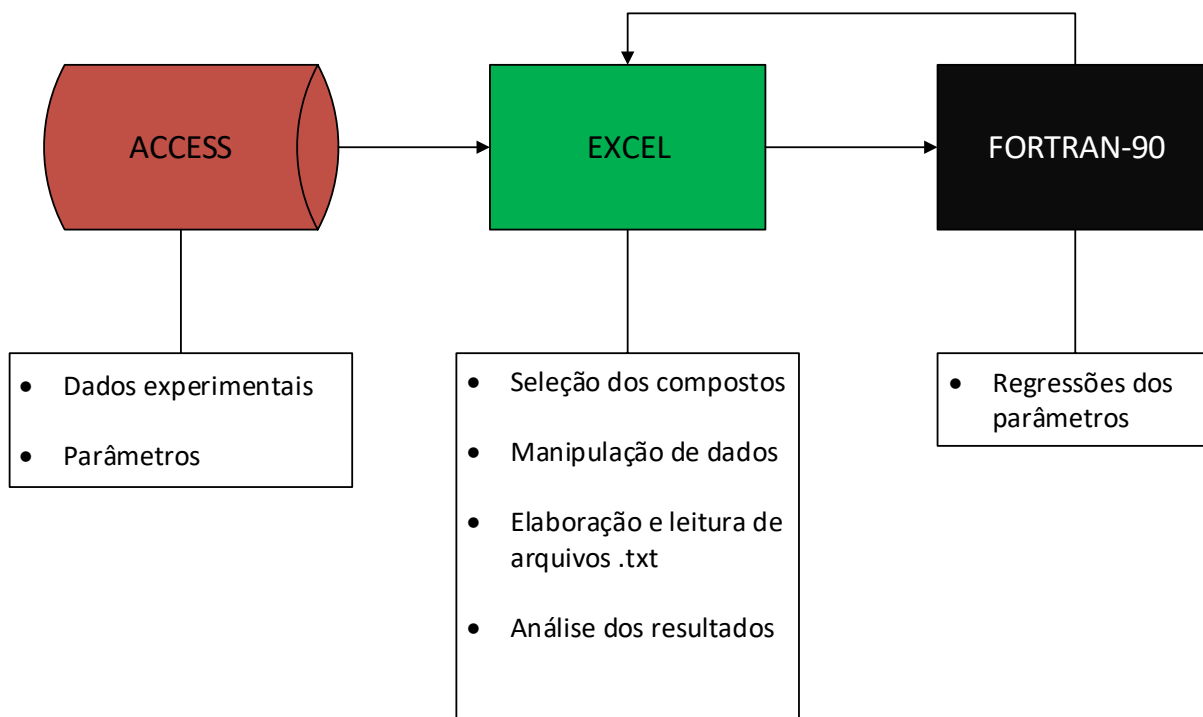
Figura 4.9 – Aplicando a função "Tc_MP".



4.2 Regressão de parâmetros

Para a obtenção dos parâmetros de Antoine e de Wagner, foi utilizada a seguinte arquitetura computacional:

Figura 4.10 – A utilização das ferramentas computacionais para geração das correlações.



Foi utilizado o Excel[®] como software *front end*. Dentre os motivos para esta escolha, destacam-se: sua fácil integração com o Access[®], no qual os dados de pressão de vapor estavam armazenados; a quantidade de recursos disponíveis para análises gráficas e estatísticas; a linguagem de programação *Visual Basic for Applications*. Através de sub-rotinas implementadas nesta linguagem, os dados experimentais utilizados em cada regressão foram manipulados. Também foram desenvolvidas sub-rotinas para geração e leitura de arquivos-texto (.txt) que permitiram a comunicação da planilha com o código utilizado para as regressões, desenvolvido em FORTRAN-90. A escolha desta linguagem deve-se a sua capacidade de efetuar os cálculos com rapidez e ao fato de a biblioteca numérica utilizada estar nela disponível.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Parte 1: Análise comparativa dos métodos

5.1.1 Temperatura normal de ebulição

As performances dos modelos para cálculos de T_b estão sumarizadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (T_b).

composto	modelo										
	JR	CG	MG	SB	MP	CR	EWOR1	EWOR2	NRRC ^a	GM	EVE
ME-C6:0	1,26%	0,04%	0,98%	0,41%	0,53%	2,10%	0,86%	0,78%	3,58%	0,99%	1,28%
ME-C7:0	0,99%	0,14%	0,96%	0,46%	0,49%	1,84%	0,63%	0,56%	3,54%	0,36%	1,14%
ME-C8:0	0,47%	0,05%	0,82%	0,41%	0,54%	1,60%	0,50%	0,44%	3,49%	0,88%	1,00%
ME-C9:0	0,03%	0,45%	0,29%	0,59%	0,35%	1,07%	0,17%	0,10%	3,13%	0,78%	1,16%
ME-C10:0	2,12%	0,50%	1,26%	0,78%	1,77%	2,12%	1,43%	1,37%	4,37%	1,78%	0,19%
ME-C11:0	1,72%	1,21%	0,44%	0,47%	0,57%	0,52%	0,10%	0,04%	2,90%	0,42%	1,08%
ME-C12:0	3,76%	0,68%	0,13%	0,54%	1,72%	1,26%	1,12%	1,06%	3,81%	1,55%	0,08%
ME-C14:0	5,79%	1,83%	0,95%	0,27%	1,88%	0,56%	1,03%	0,97%	3,36%	1,26%	0,30%
ME-C16:0	8,68%	2,38%	1,41%	0,42%	2,75%	0,55%	1,65%	1,60%	3,59%	1,32%	0,07%
ME-C18:0	10,78%	3,73%	2,67%	0,48%	2,81%	0,27%	1,48%	1,43%	2,98%	0,46%	0,44%
ME-C18:1	12,25%	3,28%	1,79%	0,82%	3,83%	0,75%	2,92%	2,85%	3,67%	0,37%	0,47%
ME-C18:2	13,20%	3,29%	1,37%	1,64%	4,35%	1,28%	3,33%	3,24%	3,86%	1,70%	0,89%
ME-C18:3	13,69%	3,70%	1,35%	2,05%	4,46%	1,41%	3,32%	3,21%	3,63%	3,45%	0,91%
ME-C20:0	14,97%	3,33%	2,18%	0,50%	4,74%	0,74%	3,16%	3,11%	4,22%	1,65%	0,81%
ME-C22:0	17,70%	4,21%	2,98%	0,36%	5,29%	0,41%	3,48%	3,43%	4,07%	0,59%	0,67%
ME-C22:1	18,32%	4,40%	2,84%	0,90%	5,53%	0,66%	4,17%	4,10%	4,02%	1,64%	0,82%
EE-C6:0	0,11%	1,26%	2,09%	0,65%	0,64%	0,48%	0,58%	0,65%	2,90%	0,27%	0,04%
EE-C7:0	0,67%	1,20%	1,97%	0,73%	0,79%	0,39%	0,57%	0,64%	3,03%	0,73%	0,13%
EE-C8:0	1,43%	1,00%	1,75%	0,86%	0,98%	0,34%	0,51%	0,58%	3,13%	0,87%	0,27%
EE-C9:0	1,95%	0,34%	1,10%	0,62%	0,83%	0,70%	0,79%	0,85%	2,82%	0,17%	0,03%
EE-C10:0	3,18%	0,21%	0,99%	0,96%	1,29%	0,50%	0,44%	0,51%	3,09%	0,35%	0,35%
EE-C11:0	3,95%	0,49%	0,32%	0,73%	1,23%	0,85%	0,61%	0,67%	2,80%	0,15%	0,11%
EE-C12:0	5,60%	0,44%	0,41%	1,25%	1,97%	0,44%	0,01%	0,05%	3,29%	0,62%	0,63%
EE-C14:0	7,21%	2,11%	1,18%	0,37%	1,72%	1,36%	0,43%	0,49%	2,47%	0,47%	0,11%
%DMRA (ME)	7,86%	2,08%	1,40%	0,69%	2,60%	1,07%	1,83%	1,77%	3,64%	1,20%	0,71%
%DMRA (EE)	3,01%	0,88%	1,23%	0,77%	1,18%	0,63%	0,49%	0,55%	2,94%	0,45%	0,21%

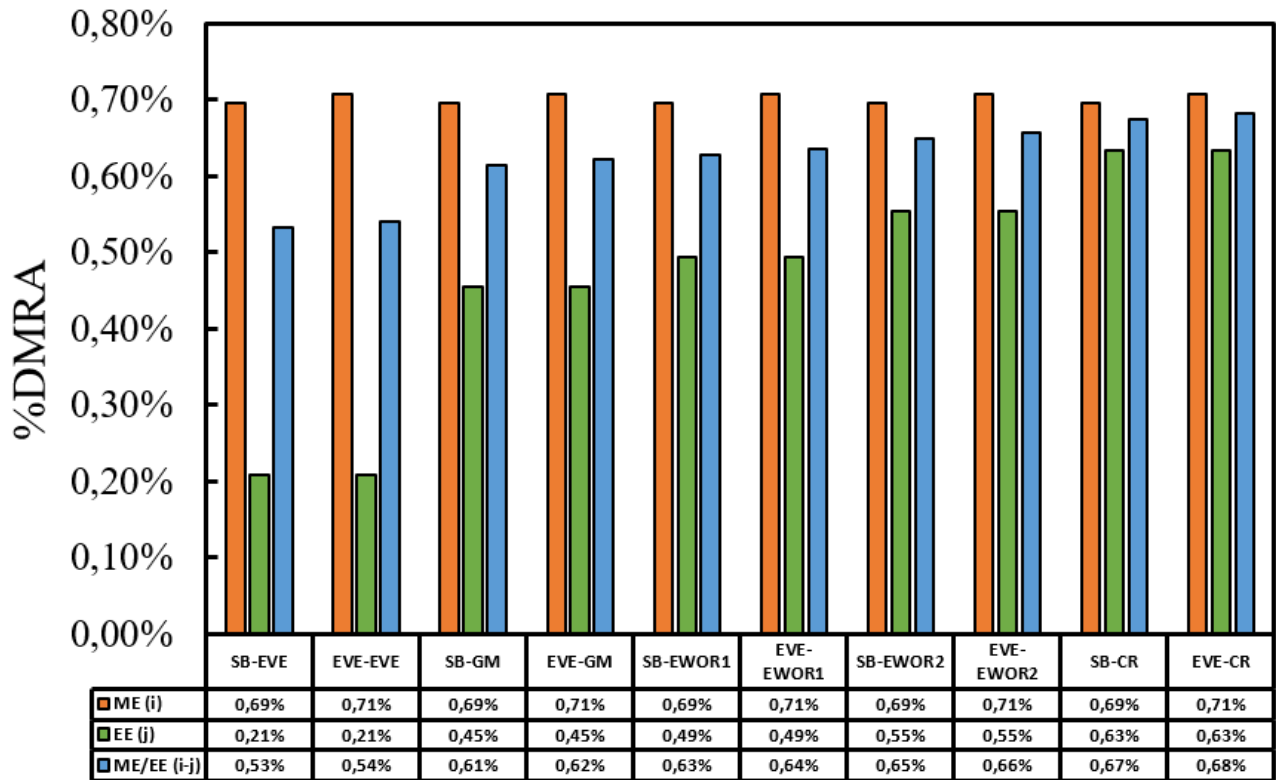
^aForam utilizados os parâmetros atualizados pelos autores. Disponível em: <<http://www.chemthermo.ddbst.com/>>. Acesso em: 27 dezembro 2017.

Nenhum dos métodos avaliados foi desenvolvido com enfoque em componentes de biodiesel; todos eles são aplicáveis a uma grande variedade de compostos orgânicos. Apesar disso, conforme evidenciado pelos baixos valores dos desvios, a maioria deles gerou boas estimativas, o que atesta a capacidade de extrapolação dos grupos funcionais utilizados. Com exceção dos modelos CG (ME), JR (ME/EE) e MP (ME) para os quais observou-se uma tendência de decréscimo da acurácia com o aumento da cadeia proveniente do ácido graxo, não foram encontrados padrões nos valores de desvios obtidos.

Não foram encontrados motivos claros para explicar as tendências observadas para estes três modelos. A razão mais óbvia seria algum erro inerente ao parâmetro “-CH₂-” que teria se propagado conforme o aumento da cadeia do éster. No entanto, nas colunas da tabela anterior (CG, JR e MP), observa-se que ocorre a quebra da tendência para alguns ésteres mais longos. Adicionalmente, os equacionamentos e suposições por trás destes modelos são bastante diferentes, o que dificulta prever qual a razão dos seus comportamentos terem sido similares. Outro fato que ilustra esta dificuldade é o fato de modelos similares aos três em questão não terem apresentados tendências significativas: o modelo MG é similar ao modelo CG, o modelo SB é similar ao modelo JR; apesar disso, seus desvios foram bastante aleatórios. Em contrapartida, deve ser mencionada que a similaridade dos comportamentos dos modelos JR e MP foi observada por Nannoolal (2006) ao aplica-los para cálculos de T_c de alcanos de cadeias longas. Segundo o autor, as curvas estimadas apresentam inclusive as mesmas anomalias para alcanos com mais de 50 carbonos.

Considerando somente os dados de ésteres metílicos, os métodos podem ser ranqueados em ordem decrescente de exatidão: SB (0,69%) > EVE (0,71%) > CR (1,07%) > GM (1,20%) > MG (1,40%) > EWOR2 (1,77%) > EWOR1 (1,83%) > CG (2,08%) > MP (2,60%) > NRRC (3,64%) e JR (7,86%). Para ésteres etílicos, a ordem foi ligeiramente diferente: EVE (0,21%) > GM (0,45%) > EWOR1 (0,49%) > EWOR2 (0,55%) > CR (0,63%) > SB (0,77%) > CG (0,88%) > MP (1,18%) > MG (1,23%) > NRRC (2,94%) > JR (3,01%).

Os modelos foram combinados em 121 pacotes. Para cada um deles, foi verificado se os perfis de T_b obedeceriam às restrições descritas nas equações (3.10) e (3.14). Cada perfil continha dados experimentais (para os ésteres da Tabela 3.9) e estimados (para os outros compostos cadastrados). Em termos de acurácia, os desempenhos dos 10 melhores pacotes estão ilustrados no Gráfico 5.1. As análises de consistência destes pacotes estão apresentadas na Tabela 5.2.

Gráfico 5.1 – Distribuição de %DMRA para os pacotes mais exatos (T_b).Tabela 5.2 – Análise da consistência dos pacotes mais exatos (T_b).

n° pacote	método 'i' (ME)	método 'j' (EE)	resultado ^a					
			equação (3.10)	equação (3.14) ^b				
				sat	1-uns	2-uns	3-uns	4-uns
44	SB	EVE	✓	✓	✓	✓	✓	✓
121	EVE	EVE	✓	✓	✓	✓	✓	✓
43	SB	GM	X	-	-	-	-	-
120	EVE	GM	X	-	-	-	-	-
40	SB	EWOR1	✓	X	-	-	-	-
117	EVE	EWOR1	✓	X	-	-	-	-
41	SB	EWOR2	✓	X	-	-	-	-
118	EVE	EWOR2	✓	X	-	-	-	-
39	SB	CR	X	-	-	-	-	-
116	EVE	CR	X	-	-	-	-	-

^a✓: aprovado; X: reprovado; -: não realizado pois o pacote já havia sido rejeitado.

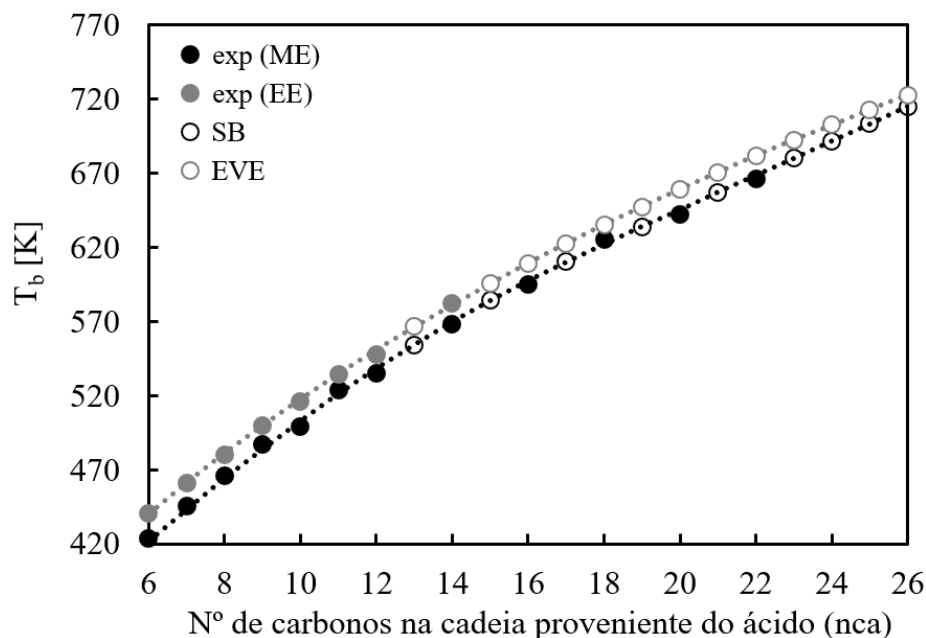
^bsat: saturados; 1-uns: monoinsaturados; 2-uns: di-insaturados; 3-uns: tri-insaturados; 4-uns: tetra-insaturados.

Da Tabela 5.2, observa-se que, mesmo gerando resultados acurados (Gráfico 5.1), algumas combinações de modelos falharam no teste anterior. Os resultados de acurácia e de consistência de todos os pacotes avaliados estão disponíveis no Material Suplementar. Do total, somente 13 foram aprovados em todas as análises. O nível de exatidão esperado de cada um deles é apresentado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Acurácia dos pacotes aprovados nos testes de consistência (T_b).

n° pacote	método 'i' (ME)	método 'j' (EE)	%DMRA		
			ME	EE	i-j
44	SB	EVE	0,69%	0,21%	0,53%
121	EVE	EVE	0,71%	0,21%	0,54%
37	SB	SB	0,69%	0,77%	0,72%
114	EVE	SB	0,71%	0,77%	0,73%
66	CR	EVE	1,07%	0,21%	0,78%
38	SB	MP	0,69%	1,18%	0,86%
115	EVE	MP	0,71%	1,18%	0,87%
61	CR	CR	1,07%	0,63%	0,93%
59	CR	SB	1,07%	0,77%	0,97%
60	CR	MP	1,07%	1,18%	1,11%
42	SB	NRRC	0,69%	2,94%	1,44%
119	EVE	NRRC	0,71%	2,94%	1,45%
64	CR	NRRC	1,07%	2,94%	1,69%

Por ter sido o par mais exato dentre todos os aprovados, recomendam-se os modelos SB e EVE para cálculos de T_b de ésteres metílicos e etílicos, respectivamente. Os perfis finais de T_b , contendo os valores desta propriedade para os 80 ésteres avaliados, são apresentados no Material Suplementar. Estes valores foram repassados para as etapas posteriores, visto que eles foram requeridos para a aplicação de outros métodos avaliados (Tabelas 3.2 a 3.4, 3.7 e 3.8). Para fins de ilustração, os valores recomendados para as séries homólogas de ésteres metílicos e etílicos saturados são apresentados no Gráfico 5.2.

Gráfico 5.2 – Comportamento “ T_b vs nca” de ésteres saturados: valores recomendados.

5.1.2 Temperatura crítica

As performances dos modelos para cálculos de T_c estão sumarizadas nas Tabelas

5.4 e 5.5.

Tabela 5.4 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (T_c) - Parte 1.

composto	modelo								
	JR	CG	MG	MP	R	L	F	KR	T
ME-C6:0	2,24%	1,76%	1,77%	2,07%	2,45%	2,05%	0,89%	0,87%	0,28%
ME-C7:0	1,16%	0,51%	0,48%	1,00%	1,89%	1,07%	1,97%	0,69%	1,43%
ME-C8:0	1,35%	0,61%	0,47%	1,19%	2,67%	1,36%	1,78%	0,91%	1,31%
ME-C9:0	1,33%	0,84%	0,55%	1,15%	3,31%	1,42%	1,53%	1,31%	1,11%
ME-C10:0	1,68%	0,05%	0,49%	1,46%	4,38%	1,84%	2,46%	1,06%	2,08%
ME-C11:0	0,91%	0,59%	0,02%	0,63%	4,42%	1,12%	1,87%	2,25%	1,52%
ME-C12:0	1,93%	0,79%	0,00%	1,59%	6,24%	2,18%	1,74%	1,18%	1,42%
ME-C14:0	0,81%	0,31%	0,83%	0,27%	7,01%	1,12%	2,43%	2,42%	2,12%
ME-C16:0	1,71%	1,42%	0,04%	0,93%	9,89%	2,03%	1,50%	1,13%	1,20%
ME-C18:0	1,20%	2,12%	0,35%	0,09%	11,61%	1,48%	1,00%	1,17%	0,68%
ME-C18:1	0,57%	1,16%	1,11%	0,63%	11,15%	1,09%	2,16%	2,40%	1,87%
ME-C18:2	0,58%	1,33%	1,41%	0,81%	11,28%	1,36%	2,15%	3,05%	1,90%
ME-C18:3	0,15%	1,51%	1,70%	1,54%	11,05%	1,23%	2,13%	4,20%	1,92%
ME-C22:1	0,02%	1,93%	0,81%	1,83%	15,33%	0,17%	1,77%	0,90%	1,39%
EE-C6:0	0,53%	1,23%	1,27%	0,47%	1,26%	0,44%	3,76%	1,23%	3,21%
EE-C7:0	0,77%	1,11%	1,25%	0,70%	2,10%	0,78%	3,54%	1,37%	3,06%
EE-C8:0	1,26%	0,68%	0,96%	1,16%	3,24%	1,35%	3,08%	1,20%	2,66%
EE-C10:0	1,32%	0,42%	1,04%	1,11%	4,81%	1,53%	2,90%	1,61%	2,56%
EE-C11:0	0,99%	0,34%	1,14%	0,71%	5,34%	1,25%	2,90%	2,12%	2,58%
EE-C12:0	1,93%	0,28%	0,69%	1,55%	7,12%	2,21%	2,35%	1,12%	2,04%
EE-C14:0	0,58%	0,17%	1,15%	0,04%	7,81%	0,90%	2,68%	2,51%	2,38%
EE-C16:0	0,93%	1,04%	0,59%	0,00%	10,24%	1,23%	2,01%	1,70%	1,69%
%DMRA (ME)	1,12%	1,07%	0,72%	1,09%	7,33%	1,39%	1,81%	1,68%	1,45%
%DMRA (EE)	1,04%	0,66%	1,01%	0,72%	5,24%	1,21%	2,90%	1,61%	2,52%

Tabela 5.5 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (T_c) - Parte 2.

composto	modelo								
	WJ	JDB	DSG	A	WQ1	WQ2	LXX	S	NRR ^a
ME-C6:0	1,74%	2,00%	3,61%	2,01%	1,48%	1,07%	1,41%	2,03%	0,61%
ME-C7:0	0,52%	1,03%	3,12%	0,84%	0,35%	0,04%	0,22%	0,85%	0,70%
ME-C8:0	0,59%	1,42%	3,81%	0,93%	0,38%	0,15%	0,45%	0,94%	0,68%
ME-C9:0	0,47%	1,57%	4,53%	0,79%	0,42%	0,15%	0,60%	0,80%	0,82%
ME-C10:0	0,76%	2,72%	4,15%	1,04%	0,75%	0,55%	1,20%	1,05%	0,54%
ME-C11:0	0,05%	1,89%	5,20%	0,18%	0,44%	0,17%	0,88%	0,19%	1,35%
ME-C12:0	0,99%	3,78%	5,83%	1,14%	0,62%	0,96%	2,40%	1,15%	0,28%
ME-C14:0	0,01%	3,85%	6,28%	0,04%	1,95%	0,11%	2,72%	0,03%	1,22%
ME-C16:0	1,27%	6,47%	8,26%	0,97%	1,71%	1,45%	5,45%	0,98%	0,14%
ME-C18:0	1,31%	7,63%	9,90%	0,73%	1,92%	1,51%	7,23%	0,73%	0,27%
ME-C18:1	0,69%	7,37%	0,49%	0,18%	3,74%	0,75%	5,96%	0,16%	0,81%
ME-C18:2	0,72%	7,49%	40,80%	0,30%	4,36%	0,63%	5,33%	0,25%	1,24%
ME-C18:3	0,35%	7,03%	116,89%	0,01%	4,98%	0,10%	4,33%	0,06%	2,12%
ME-C22:1	1,72%	11,61%	2,67%	0,58%	4,67%	1,73%	10,86%	0,56%	0,49%
EE-C6:0	0,11%	0,08%	1,01%	0,21%	0,17%	0,15%	0,44%	0,22%	0,57%

Tabela 5.5 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (T_c) - Parte 2. (continua)

composto	modelo								
	WJ	JDB	DSG	A	WQ1	WQ2	LXX	S	NRR ^a
EE-C7:0	0,01%	0,42%	1,46%	0,35%	0,10%	0,34%	0,16%	0,36%	0,54%
EE-C8:0	0,40%	1,23%	2,17%	0,72%	0,23%	0,79%	0,49%	0,74%	0,21%
EE-C10:0	0,37%	2,12%	3,00%	0,59%	0,31%	0,88%	1,25%	0,60%	0,31%
EE-C11:0	0,05%	2,23%	3,39%	0,20%	0,68%	0,60%	1,47%	0,21%	0,64%
EE-C12:0	1,04%	3,96%	4,32%	1,10%	0,53%	1,63%	3,03%	1,10%	0,36%
EE-C14:0	0,06%	3,79%	4,96%	0,23%	1,63%	0,57%	3,38%	0,23%	0,73%
EE-C16:0	0,73%	5,95%	6,65%	0,29%	1,74%	1,36%	5,78%	0,30%	0,12%
%DMRA (ME)	0,80%	4,71%	15,40%	0,70%	1,98%	0,67%	3,50%	0,70%	0,81%
%DMRA (EE)	0,35%	2,47%	3,37%	0,46%	0,67%	0,79%	2,00%	0,47%	0,43%

^aForam utilizados os parâmetros atualizados pelos autores. Disponível em: <<http://www.chemthermo.ddbst.com/>>. Acesso em: 27 dezembro 2017.

Os níveis de exatidão gerados pelos modelos atestam suas capacidades para estimar as temperaturas críticas de componentes do biodiesel, mesmo não tendo sido originalmente propostos para este fim. Diferentemente de T_b , a ocorrência de padrões nos valores dos desvios foi observada mais frequentemente. Pelo menos 70% das estimativas dos métodos JR (EE), R (ME/EE), L (EE), WQ1/WQ2 (EE), LXX (EE), JDB (EE) e DSG (EE) pioraram conforme aumentou a cadeia dos ésteres. Assim como observado para T_b , não foram encontradas explicações plausíveis para estes comportamentos. Para o último modelo, as acurácias dos resultados decresceram para os ésteres poli-insaturados, o que certamente está relacionado à aproximação adotada durante a montagem dos compostos “ME-C18:2” e “ME-C18:3”. Como nenhum dos grupos propostos pelos autores seria capaz de representar metilenos (-CH₂-) ocorrendo entre duas ligações duplas, foi utilizado o grupo “C-(H)₂(C_d)(C)” que, rigorosamente, só se aplica a “-CH₂-” ligado a um carbono sp² e um carbono sp³.

Considerando somente os dados de ésteres metílicos, foi observada uma ordem decrescente de acurácia dos métodos: WQ2 (0,67%) > A (0,70%) > S (0,70%) > MG (0,72%) > WJ (0,80%) > NRR (0,81%) > CG (1,07%) > MP (1,09%) > JR (1,12%) > L (1,39%) > T (1,45%) > KR (1,68%) > F (1,81%) > WQ1 (1,98%) > LXX (3,50%) > JDB (4,71%) > R (7,33%) > DSG (15,40%). Para os ésteres etílicos, a classificação foi: WJ (0,35%) > NRR (0,43%) > A (0,46%) > S (0,47%) > CG (0,66%) > WQ1 (0,67%) > MP (0,72%) > WQ2 (0,79%) > MG (1,01%) > JR (1,04%) > L (1,21%) > KR (1,61%) > LXX (2,00%) > JDB (2,47%) > T (2,52%) > F (2,90%) > DSG (3,37%) > R (5,24%).

No total, foram geradas 324 combinações com os modelos analisados. Os valores de %DMRA para todas elas podem ser acessadas no Material Suplementar. Em seguida, analisou-se quais dentre essas combinações gerariam perfis de T_c obedecendo às restrições descritas nas equações (3.11) e (3.15). Similarmente ao que foi observado para T_b , vários dos

pacotes falharam neste teste. De fato, somente 5 deles foram aprovados, conforme apresentado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Acurácia dos pacotes aprovados nos testes de consistência (T_c).

n° pacote	método 'i' (ME)	método 'j' (EE)	%DMRA		
			ME	EE	i-j
49	MG	A	0,72%	0,46%	0,62%
53	MG	S	0,72%	0,47%	0,63%
50	MG	WQ1	0,72%	0,67%	0,70%
40	MG	MP	0,72%	0,72%	0,72%
39	MG	MG	0,72%	1,01%	0,82%

Dos resultados acima, conclui-se que o pacote 49 (MG/A) foi o mais exato dentre todos os aprovados. Portanto, sugere-se a utilização dos referidos modelos para cálculos de T_c de ésteres metílicos e etílicos, respectivamente. Os valores de T_c recomendados para os 80 ésteres avaliados são apresentados no Material Suplementar. Analogamente à temperatura normal de ebulição, valores de T_c foram requeridos para a aplicação de modelos capazes de estimar as outras propriedades estudadas (Tabelas 3.3, 3.4, 3.7 e 3.8). Portanto, os perfis finais desta propriedade foram repassados para as etapas subsequentes. Para as séries homólogas de ésteres metílicos e etílicos saturados, os dados recomendados são ilustrados nos Gráficos 5.3 e 5.4, respectivamente.

Gráfico 5.3 – Comportamento “ T_c vs nca” de ésteres metílicos saturados: valores recomendados.

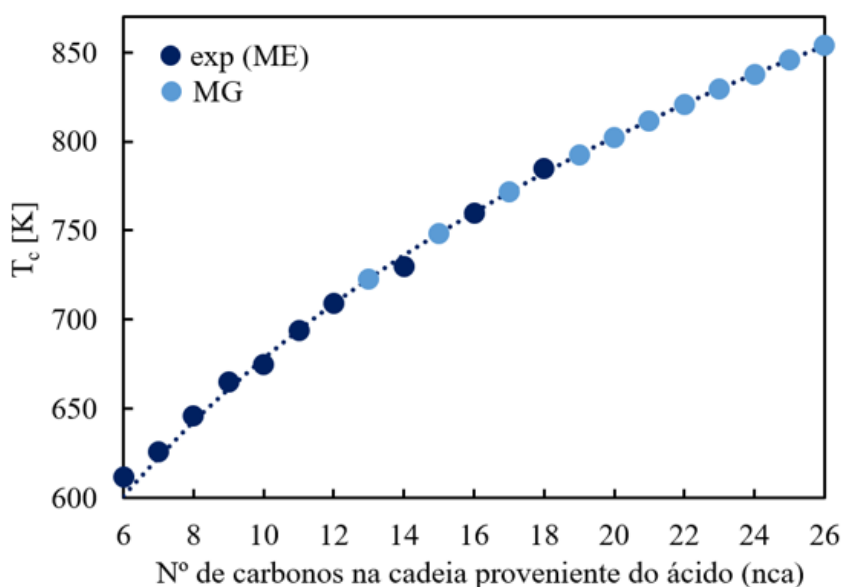
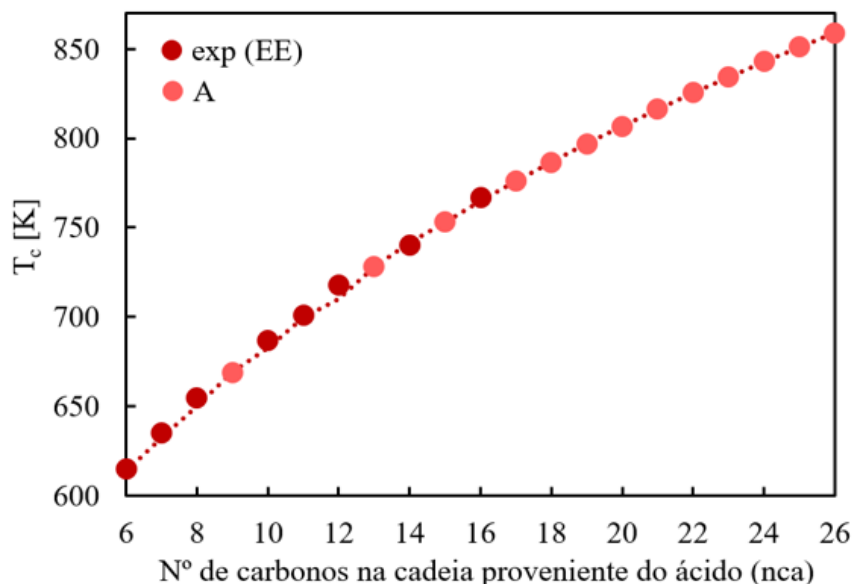


Gráfico 5.4 – Comportamento “ T_c vs nca” de ésteres etílicos saturados: valores recomendados.



De acordo com Nikitin e Popov (2015a) uma forma de testar a consistência de dados de temperatura crítica consiste em analisar o comportamento de T_c/T_b em função do tamanho da cadeia dos ésteres. É esperado que os valores da razão decresçam conforme aumenta o número de carbonos nas cadeias provenientes dos ácidos graxos. Embora os autores não expliquem a origem desta restrição, os Gráficos 5.5 e 5.6 ilustram que os comportamentos obtidos foram satisfatórios.

Gráfico 5.5 – Comportamento “ T_c/T_b vs nca” de ésteres metílicos saturados: valores recomendados.

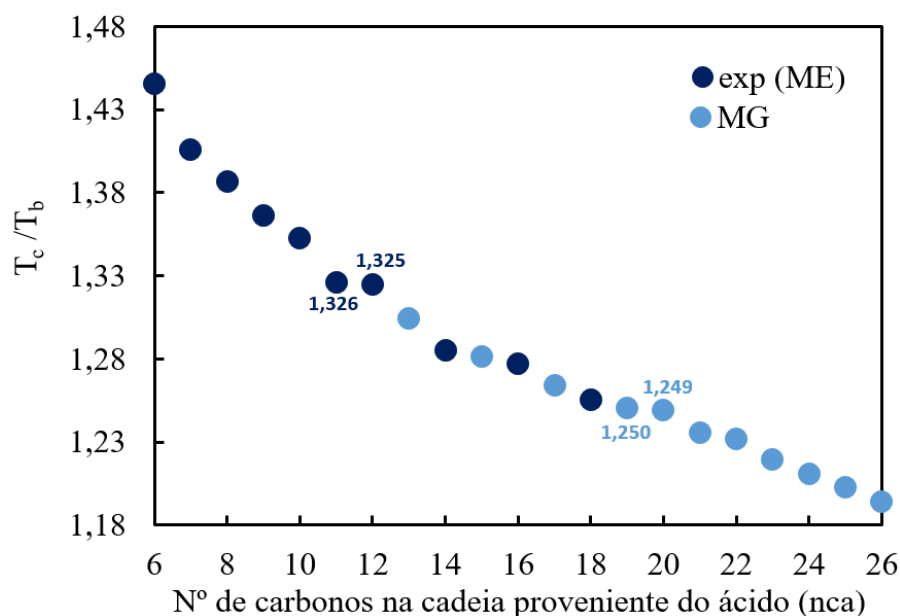
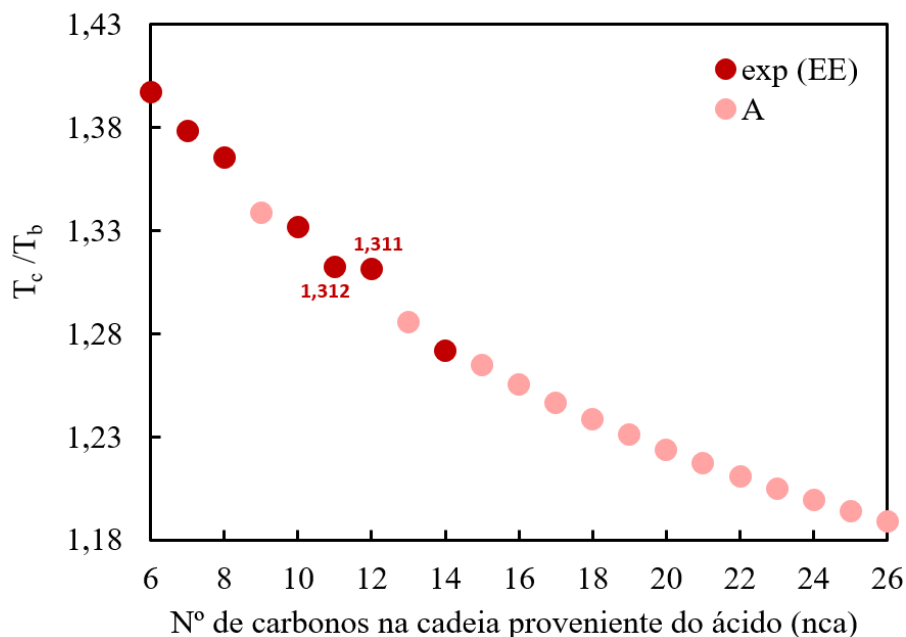


Gráfico 5.6 – Comportamento “ T_c/T_b vs nca” de ésteres etílicos saturados: valores recomendados.



5.1.3 Pressão crítica

As performances dos modelos para cálculos de P_c estão sumarizadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (P_c).

composto	modelo												
	JR	CG	MG	MP	L	KR	WJ	JDB	A	WQ	LXX	S	NRR
ME-C6:0	2,28%	2,63%	3,30%	0,15%	2,91%	0,64%	0,11%	2,44%	3,56%	0,38%	3,33%	3,57%	0,91%
ME-C7:0	0,72%	0,18%	0,08%	3,20%	0,35%	4,01%	2,10%	1,74%	0,29%	3,00%	0,26%	0,30%	2,89%
ME-C8:0	0,94%	1,54%	0,82%	1,49%	0,64%	4,08%	0,89%	0,57%	1,26%	1,60%	1,39%	1,27%	1,89%
ME-C9:0	2,80%	2,18%	3,99%	5,31%	4,10%	10,02%	5,42%	4,83%	3,46%	5,72%	3,18%	3,45%	6,42%
ME-C10:0	0,64%	0,11%	3,12%	3,08%	3,10%	9,79%	2,82%	2,94%	2,48%	3,75%	2,08%	2,48%	4,81%
ME-C11:0	2,16%	1,78%	6,25%	4,63%	6,05%	13,69%	5,62%	4,25%	5,43%	5,55%	4,91%	5,43%	6,98%
ME-C12:0	8,63%	8,45%	14,89%	11,23%	14,41%	23,36%	13,15%	14,36%	13,75%	12,46%	13,08%	13,74%	14,33%
ME-C14:0	7,63%	8,11%	18,29%	10,19%	16,99%	27,36%	12,77%	12,71%	16,34%	11,84%	15,48%	16,33%	14,31%
ME-C16:0	5,60%	6,92%	21,18%	8,09%	18,70%	30,22%	12,95%	17,16%	18,05%	10,07%	17,04%	18,05%	13,00%
ME-C18:0	0,39%	2,65%	20,74%	2,74%	16,83%	28,98%	8,98%	14,82%	16,20%	4,94%	15,10%	16,20%	8,12%
ME-C18:1	7,25%	8,50%	8,80%	5,61%	6,07%	19,56%	1,92%	1,03%	5,82%	3,77%	4,13%	6,94%	0,00%
ME-C18:2	6,25%	10,83%	7,20%	5,16%	5,31%	21,28%	2,36%	0,16%	5,39%	3,49%	3,00%	7,67%	1,18%
ME-C18:3	16,33%	23,31%	6,78%	15,87%	7,71%	8,67%	14,21%	13,06%	7,35%	14,55%	10,07%	4,26%	9,61%
ME-C22:1	8,22%	6,87%	19,36%	6,57%	12,72%	27,88%	1,04%	8,08%	12,41%	4,25%	10,56%	13,42%	0,01%
EE-C6:0	0,72%	0,18%	0,08%	2,75%	0,35%	4,01%	0,34%	0,65%	0,29%	1,29%	0,26%	0,30%	1,70%
EE-C7:0	1,78%	2,38%	1,66%	4,92%	1,48%	3,20%	1,67%	1,39%	2,10%	3,27%	2,23%	2,10%	0,09%
EE-C8:0	1,95%	2,55%	0,82%	4,87%	0,72%	4,92%	0,97%	0,06%	1,33%	3,03%	1,60%	1,33%	0,41%
EE-C10:0	2,75%	2,36%	6,86%	0,11%	6,66%	14,34%	5,15%	6,12%	6,04%	2,41%	5,51%	6,03%	6,52%
EE-C11:0	8,63%	8,45%	14,89%	6,03%	14,41%	23,36%	11,87%	12,39%	13,75%	8,64%	13,08%	13,74%	13,22%
EE-C12:0	11,64%	11,76%	20,27%	9,15%	19,41%	29,40%	16,33%	19,59%	18,73%	12,01%	17,94%	18,72%	16,94%
EE-C14:0	4,19%	5,05%	16,95%	2,18%	15,15%	25,87%	9,55%	11,12%	14,52%	5,13%	13,60%	14,51%	10,11%
EE-C16:0	0,53%	2,27%	18,06%	1,15%	14,98%	26,55%	7,56%	12,22%	14,36%	1,94%	13,32%	14,35%	7,04%

Tabela 5.7 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (P_c). (continua)

composto	modelo												
	JR	CG	MG	MP	L	KR	WJ	JDB	A	WQ	LXX	S	NRR
%DMRA (ME)	4,99%	6,00%	9,63%	5,95%	8,28%	16,40%	6,02%	7,01%	7,99%	6,10%	7,40%	8,08%	6,03%
% DMRA (EE)	4,02%	4,38%	9,95%	3,89%	9,15%	16,46%	6,68%	7,94%	8,89%	4,72%	8,44%	8,89%	7,00%

^aForam utilizados os parâmetros atualizados pelos autores. Disponível em: <<http://www.chemthermo.ddbst.com/>>. Acesso em: 27 dezembro 2017.

Em comparação com a temperatura crítica, observou-se que os valores dos desvios retornados pelos modelos foram consideravelmente superiores, o que atesta suas menores capacidades para cálculos de P_c . Estas menores acurácias nos cálculos de pressões críticas já haviam sido observadas por Poling *et al.* (2001), que aplicaram os métodos JR, CG, WJ e MP para estimar P_c de uma grande variedade de compostos orgânicos, tendo sido obtidos desvios médios na ordem de 5% e, em alguns casos, desvios pontuais acima de 10%. Ainda assim, ressalta-se que os níveis de exatidão de vários modelos estão próximos às incertezas inerentes aos dados experimentais da maioria dos compostos. Diferentemente das propriedades anteriores, observou-se uma grande aleatoriedade na distribuição dos valores dos desvios.

Para os ésteres metílicos, a acurácia dos modelos decresceu conforme a ordem: JR (4,99%) > MP (5,95%) > CG (6,00%) > WJ (6,02%) > NRR (6,03%) > WQ (6,10%) > JDB (7,01%) > LXX (7,40%) > A (7,99%) > S (8,08%) > L (8,28%) > MG (9,63%) > KR (16,40%). Para os etílicos, os modelos mais exatos foram: MP (3,89%) > JR (4,02%) > CG (4,38%) > WQ (4,72%) > WJ (6,68%) > NRR (7,00%) > JDB (7,94%) > LXX (8,44%) > S (8,89%) > A (8,89%) > L (9,15%) > MG (9,95%) > KR (16,46%).

Para a etapa seguinte de validação, os modelos foram combinados em 169 pares. Maiores detalhes sobre eles, incluindo os valores de %DMRA e os resultados dos testes de consistência, podem ser consultados no Material Suplementar. Diferentemente do observado para as propriedades anteriores, nenhum par de modelos foi aprovado nesta etapa, o que indica que a combinação dos dados experimentais e estimados viola as equações (3.12) e (3.16). Analisando estes resultados mais profundamente, notou-se que vários pacotes falharam em 4 pontos específicos das análises das séries homólogas. Especificamente para a combinação JR/MP foi observado um fato interessante: considerando o nível de incerteza dos valores experimentais, este par poderia ser aprovado nos testes em questão, conforme apresentado na Tabela 5.8. Portanto, recomenda-se o pacote JR/MP para cálculos de P_c de ésteres metílicos e etílicos, respectivamente. Os perfis finais desta propriedade, contendo os valores sugeridos para todos os compostos avaliados, estão disponíveis no Material Suplementar.

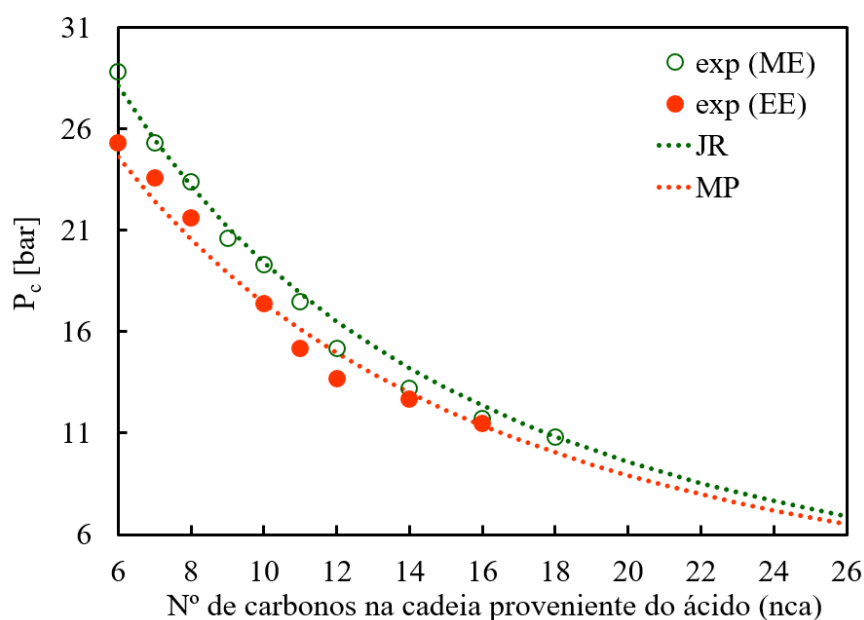
Tabela 5.8 – Análise de consistência: pacote JR/MP.

Série homóloga 1: ésteres saturados						
Ponto de falha	Par adjacente		P_c [bar] ^a		equação (3.16) ^b	
					Cenário 1	Cenário 2
	(i)	(i+1)	(i)	(i+1)		
1	ME-C12:0	ME-C13:0	15,2 ± 0,5	15,29	-0,09	0,41
2	ME-C14:0	ME-C15:0	13,2 ± 0,4	13,23	-0,03	0,37
3	EE-C12:0	EE-C13:0	13,7 ± 0,4	13,91	-0,21	0,19

Série homóloga 2: ésteres monoinsaturados						
Ponto de falha	Par adjacente		P_c [bar] ^c		equação (3.16) ^d	
					Cenário 1	Cenário 2
	(i)	(i+1)	(i)	(i+1)		
1	ME-C17:1	ME-C18:1	11,98	12,1 ± 0,4	-0,12	0,28

^a $P_{c(i)}$: dado experimental (Tabela 3.9); $P_{c(i+1)}$: dado estimado pelo modelo JR.
^bValores de $P_{c(i)}$ adotados: Cenário 1 - 15,2, 13,2 e 13,7; Cenário 2 - 15,7, 13,6 e 14,1.
^c $P_{c(i)}$: dado estimado pelo modelo MP; $P_{c(i+1)}$: dado experimental (Tabela 3.9).
^dValor de $P_{c(i+1)}$ adotado: Cenário 1 - 12,1; Cenário 2 - 11,7.

De forma análoga ao que foi feito nas etapas anteriores, os valores recomendados de P_c foram utilizados nas validações posteriores. Isto porque esta propriedade é parâmetro de entrada para vários dos métodos avaliados nas subseções que se seguem. A nível de ilustração, os valores de pressão crítica recomendados para as séries homólogas de ésteres saturados, são apresentados no Gráfico 5.7.

Gráfico 5.7 – Comportamento “ P_c vs nca” de ésteres saturados: valores recomendados.

De acordo com Lydersen (1955), espera-se que a razão $(MM/P_c)^{0,5}$ seja uma função linear do número de unidades repetitivas em moléculas de uma mesma série homóloga. Nikitin e Popov (2015a) apontam que evidências experimentais comprovam esta regra, pelo menos para os casos de séries que não sejam excessivamente extensas. Este comportamento foi obedecido para todas as séries homólogas dos ésteres avaliados. Para os saturados, os resultados são ilustrados nos Gráficos 5.8 e 5.9.

Gráfico 5.8 – Comportamento " $(MM/P_c)^{0,5}$ vs nca" de ésteres metílicos saturados: valores recomendados.

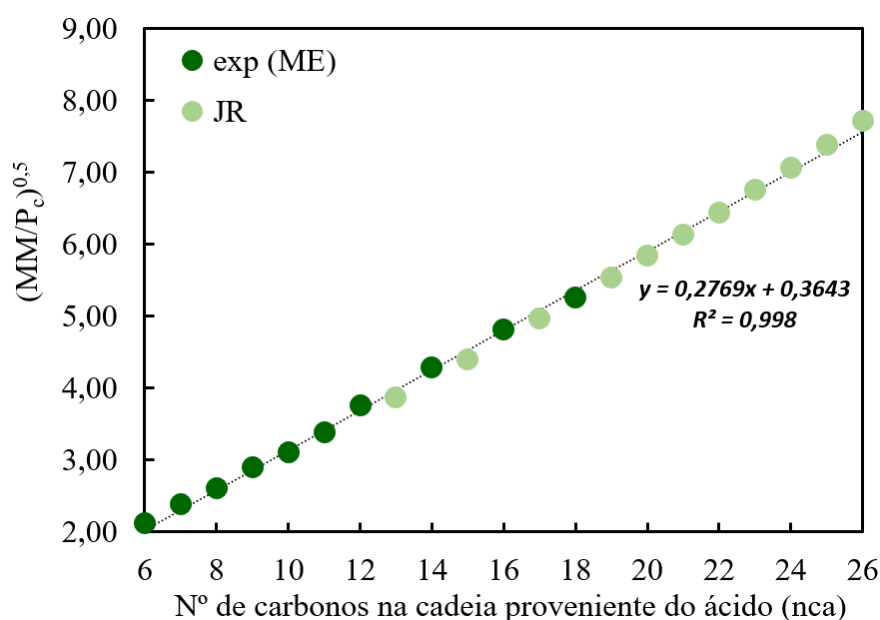
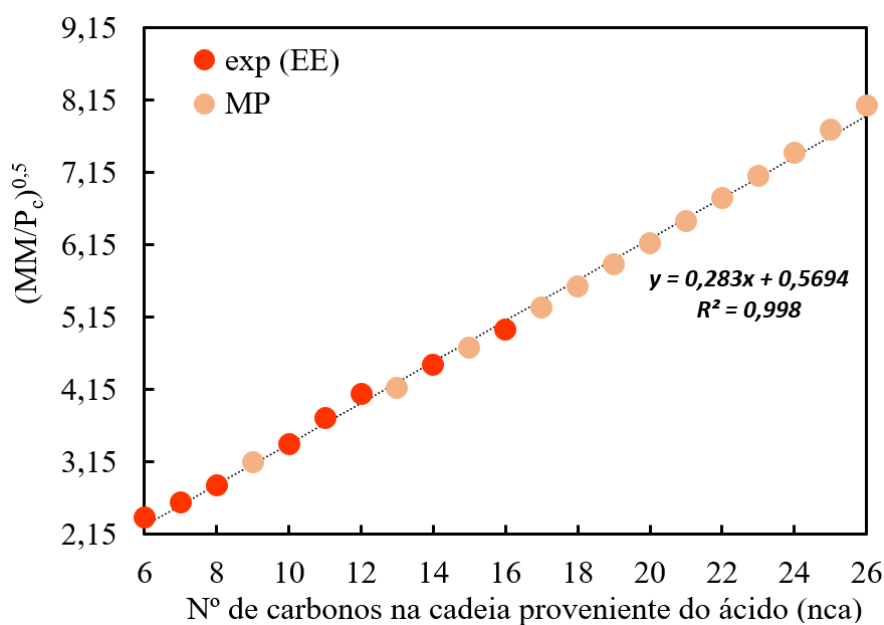


Gráfico 5.9 – Comportamento " $(MM/P_c)^{0,5}$ vs nca" de ésteres etílicos saturados: valores recomendados.



5.1.4 Fator acêntrico

As performances dos modelos para cálculos de ω estão sumarizadas na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (ω).

composto	modelo									
	CG	HP	SYP	AW	LK	E	R	CDJ	WMJS2	MRR
ME-C6:0	17,98%	23,27%	18,26%	2,11%	2,30%	1,67%	2,13%	2,20%	21,89%	3,09%
ME-C7:0	6,53%	11,05%	5,87%	2,01%	1,75%	2,61%	2,09%	1,90%	5,83%	1,15%
ME-C8:0	5,69%	9,83%	4,24%	2,92%	2,45%	4,02%	3,14%	2,70%	4,91%	1,38%
ME-C9:0	9,24%	13,09%	7,03%	2,73%	2,04%	4,34%	3,12%	2,31%	3,94%	0,16%
ME-C10:0	0,55%	2,53%	3,32%	13,28%	12,53%	15,02%	13,75%	12,79%	5,17%	10,02%
ME-C12:0	10,87%	13,31%	6,42%	14,27%	13,28%	16,52%	14,90%	13,23%	1,94%	6,66%
ME-C14:0	4,91%	6,28%	0,72%	9,42%	8,05%	12,78%	10,78%	8,05%	8,29%	1,96%
ME-C16:0	12,10%	12,62%	4,27%	16,17%	14,83%	19,33%	17,41%	14,45%	2,37%	4,47%
ME-C18:0	14,12%	13,74%	4,00%	11,44%	9,89%	15,28%	13,21%	9,46%	0,77%	0,66%
ME-C18:1	5,77%	7,14%	6,56%	3,73%	2,02%	8,21%	6,06%	2,19%	6,66%	1,92%
ME-C18:2	2,49%	5,55%	12,45%	7,18%	5,57%	11,39%	9,36%	5,75%	13,81%	1,61%
ME-C18:3	4,05%	0,48%	20,96%	0,50%	2,23%	4,27%	2,21%	1,44%	17,82%	0,33%
EE-C6:0	0,97%	5,26%	0,23%	0,44%	0,08%	1,30%	0,58%	0,31%	7,04%	0,08%
EE-C8:0	2,49%	6,10%	0,27%	3,86%	3,17%	5,51%	4,30%	3,53%	5,40%	2,33%
EE-C10:0	5,82%	8,63%	2,20%	6,26%	5,25%	8,67%	7,04%	5,53%	7,59%	2,49%
EE-C12:0	14,08%	16,08%	8,68%	15,53%	14,44%	17,98%	16,22%	14,21%	7,34%	6,40%
EE-C14:0	8,26%	9,22%	1,61%	3,25%	1,68%	7,20%	5,02%	1,73%	9,09%	3,04%
EE-C16:0	8,12%	8,18%	0,42%	9,72%	8,16%	13,64%	11,55%	7,98%	8,35%	1,31%
%DMRA (ME)	7,86%	9,91%	7,84%	7,15%	6,41%	9,62%	8,18%	6,37%	7,78%	2,78%
%DMRA (EE)	6,62%	8,91%	2,23%	6,51%	5,46%	9,05%	7,45%	5,55%	7,47%	2,61%

Diante destes resultados observa-se que, no geral, todos os métodos avaliados geraram melhores estimativas para ésteres etílicos, conforme evidenciado pelos valores de desvios médios. Para esta classe de ésteres, o nível de acurácia dos modelos decresceu conforme a ordem: SYP (2,23%) > MRR (2,61%) > LK (5,46%) > CDJ (5,55%) > AW (6,51%) > CG (6,62%) > R (7,45%) > WMJS2 (7,47%) > HP (8,91%) > E (9,05%). Para os ésteres metílicos, a ordem observada foi: MRR (2,78%) > CDJ (6,37%) > LK (6,41%) > AW (7,15%) > WMJS2 (7,78%) > SYP (7,84%) > CG (7,86%) > R (8,18%) > E (9,62%) > HP (9,91%).

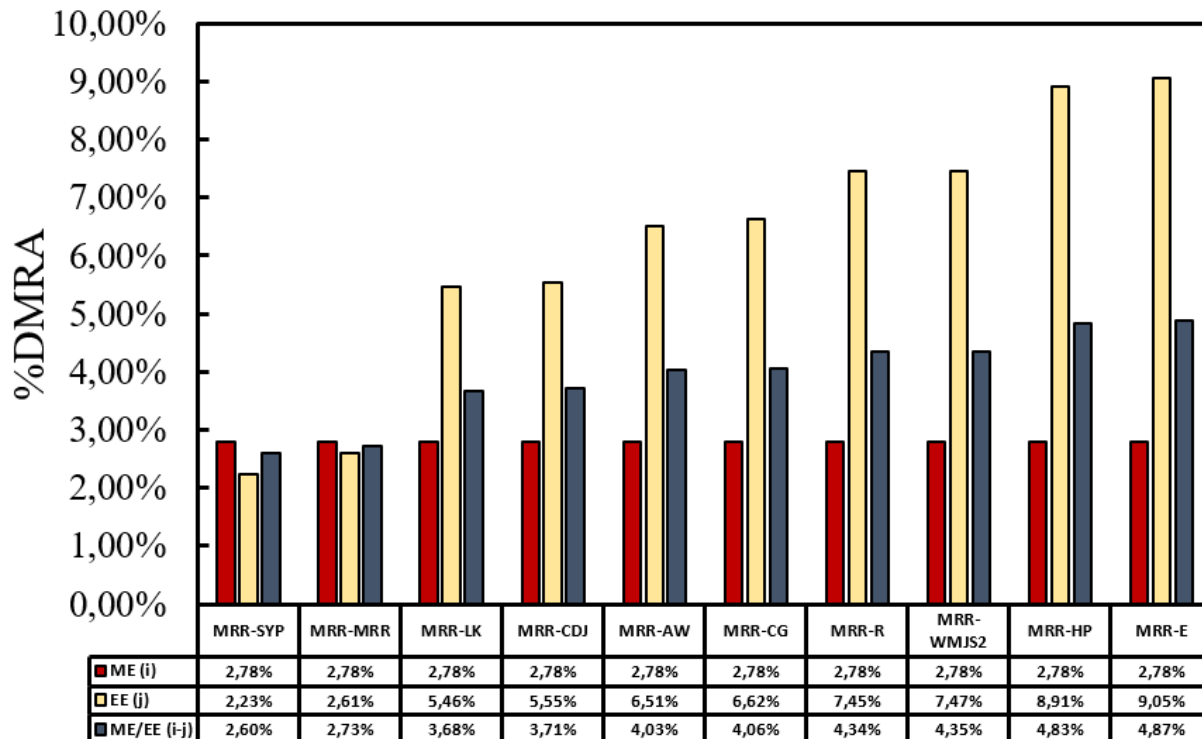
Considerando estes resultados, vê-se que o método MRR gerou, na maioria dos casos, boas estimativas para ambas as classes de ésteres. Assim como o WMJS2, o modelo MRR foi originalmente proposto para cálculos de pressão de vapor. Os valores de ω foram gerados pela definição deste parâmetro:

$$\omega = -1 - \log(P_{\text{vap}}^{\text{Tr}=0,7} / P_c) \quad (2.2)$$

Onde $P_{vap}^{Tr=0,7}$, foi calculado pelo modelo MRR; para P_c , foram utilizados os valores recomendados anteriormente. Gmehling *et al.* (2012) apontam que a estimativa de fatores acêntricos pela equação (2.2) em conjunto com um modelo para P_{vap} tende a ser mais realística em comparação com os modelos específicos para ω . Apesar disso, observou-se que o método WMJS2, originalmente proposto para P_{vap} de ésteres de ácidos graxos, foi superado por outros modelos analisados. Embora tenha gerado os melhores resultados para ésteres etílicos, foi observado que o modelo SYP gera valores de ω extremamente pequenos para ésteres contendo os grupos hidroxila (-OH) em suas estruturas, como é o caso do metil ricinoleato ($\omega_{SYP} = 0,272$) e do etil ricinoleato ($\omega_{SYP} = 0,240$), o que indica que este grupo não é adequado para descrever hidroxilas em compostos de biodiesel. Esta anomalia também foi observada por do Carmo *et al.* (2015).

Posteriormente, foram geradas 100 combinações com os modelos em questão, estando as 5 mais exatas representadas no Gráfico 5.10. Os desvios para todas as outras podem ser acessados no Material Suplementar.

Gráfico 5.10 – Distribuição de %DMRA para pacotes mais exatos (ω).



As obediências dos 100 pacotes às restrições descritas nas equações (3.13) e (3.17) foram avaliadas. Todos foram reprovados em pelo menos uma análise, conforme apresentado no Material Suplementar. Embora tenha sido tentado considerar as incertezas dos valores de

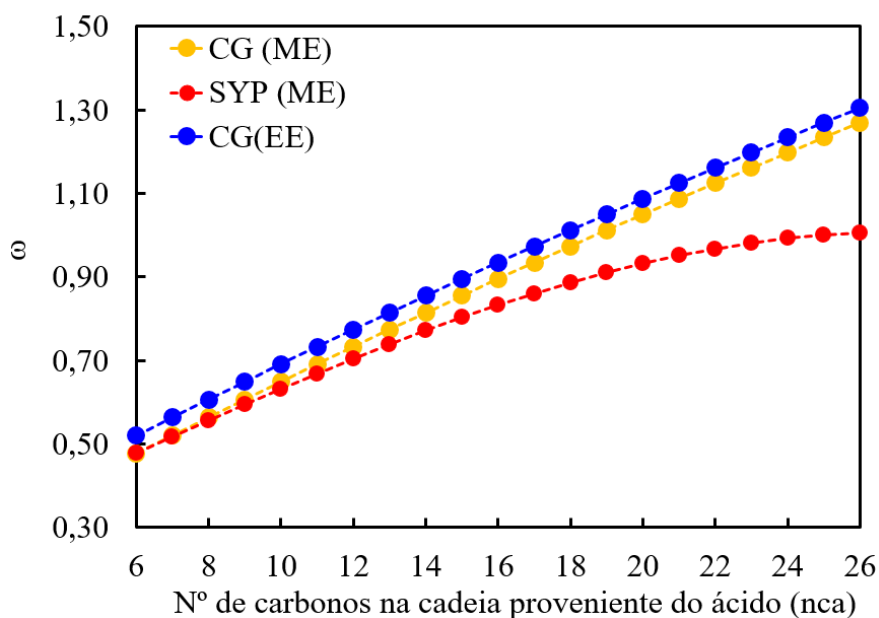
fator acêntrico para revalidar os pacotes, tornou-se difícil avaliar a faixa de variação de cada valor de ω . Isto porque, embutido em cada um deles, estão as incertezas dos dados experimentais de P_c , bem como dos valores de P_{vap} obtidos das correlações. Assim, preferiu-se considerar todos os pacotes como reprovados em termos da plausibilidade de combinação entre dados experimentais e estimados. Como um teste alternativo, os dados da Tabela 3.9 foram temporariamente ignorados, de forma a verificar quais dentre as 100 combinações de modelos gerariam comportamentos 100% estimados obedecendo as restrições (3.13) e (3.17). A Tabela 5.10 contém as combinações aprovadas nesta etapa adicional.

Tabela 5.10 – Acurácia dos pacotes aprovados no teste de consistência alternativo (ω).

nº pacote	método 'i' (ME)	método 'j' (EE)	%DMRA		
			ME	EE	i-j
21	SYP	CG	7,84%	6,62%	7,44%
1	CG	CG	7,86%	6,62%	7,45%
22	SYP	HP	7,84%	8,91%	8,20%
12	HP	HP	9,91%	8,91%	9,58%

Diante do exposto, há duas opções no que tange à obtenção de fatores acêntricos de compostos do biodiesel: 1) utilizar somente os valores da Tabela 3.9; 2) utilizar somente valores estimados. Caso seja necessário adotar a segunda opção, recomenda-se o modelo CG para ésteres metílicos e etílicos, em virtude dos problemas que o método SYP pode gerar para hidroxi-ésteres. Em adição a isto, combinação SYP/CG gera perfis de ω com comportamentos bastante divergentes para pares “ME/EE” correspondentes, conforme ilustrado no Gráfico 5.11.

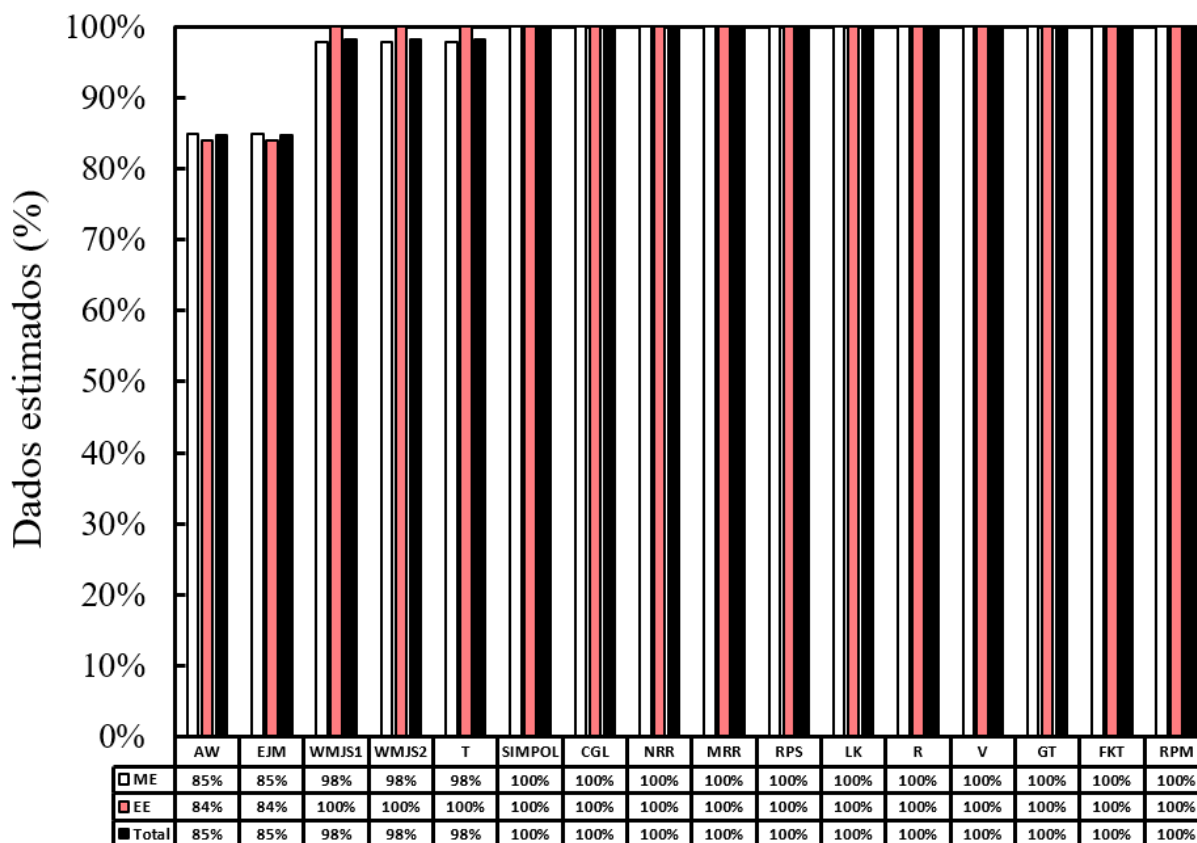
Gráfico 5.11 – Comportamento " ω vs nca" de ésteres saturados: dados estimados - CG/SYP (ME) e CG (EE).



5.1.5 Pressão de vapor

O Gráfico 5.12 ilustra a percentagem dos dados de P_{vap} estimados por cada modelo. Para a aplicação dos modelos AW e EJM, é necessário conhecer os fatores acêntricos dos compostos. Diante das opções existentes no que se refere aos valores desta propriedade, optou-se por utilizar somente os dados reportados na Tabela 3.9, o que justifica o fato de os métodos anteriores não terem sido testados utilizando todo o banco de dados. O método de Wang *et al.* (2015), WMJS1/WMJS2, não possui um grupo capaz de representar hidroxilas (-OH), o que impediu as suas aplicações para estimar P_{vap} do metil ricinoleato. Para este composto, o método T também não foi testado, uma vez que Tu (1994) enfatiza que a aplicação deste modelo para compostos contendo múltiplos grupos funcionais oxigenados diferentes (p.ex., -COO- e -OH) não é possível.

Gráfico 5.12 – Quantidade (%) de dados utilizados nos testes dos métodos (P_{vap}).



As performances dos modelos para cálculos de P_{vap} estão sumarizadas nas Tabelas 5.11 e 5.12.

Tabela 5.11 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (P_{vap}) - Parte 1: modelos de CG.

composto	Modelo						
	SIMPOL	CGL	WMJS1	WMJS2	NRR ^a	MRR ^a	T
ME-C6:0	19,45%	3,20%	27,34%	3,21%	3,21%	1,66%	45,46%
ME-C7:0	23,45%	2,84%	15,20%	7,24%	5,83%	4,83%	52,78%
ME-C8:0	43,46%	3,29%	7,13%	4,10%	3,78%	3,11%	33,15%
ME-C9:0	77,61%	2,65%	8,95%	3,49%	4,01%	4,58%	18,12%
ME-C10:0	53,69%	5,27%	12,62%	4,16%	23,01%	21,66%	10,26%
ME-C11:0	87,02%	11,81%	3,67%	3,74%	4,08%	15,66%	47,35%
ME-C12:0	73,99%	9,88%	4,45%	4,46%	15,27%	12,05%	49,40%
ME-C13:0	141,95%	22,99%	2,92%	2,92%	12,05%	7,48%	81,10%
ME-C14:0	85,09%	12,61%	21,52%	3,79%	6,74%	3,91%	69,33%
ME-C15:0	175,24%	32,03%	2,54%	2,54%	14,09%	7,69%	92,32%
ME-C16:0	125,65%	20,27%	7,29%	6,92%	22,68%	8,93%	82,54%
ME-C17:0	232,42%	42,24%	10,31%	10,31%	38,46%	9,34%	97,03%
ME-C18:0	122,61%	21,97%	9,66%	6,55%	14,13%	8,88%	85,37%
ME-C18:1	84,84%	15,22%	26,67%	7,10%	6,49%	5,49%	82,75%
ME-C18:1,OH	99,09%	41,07%	-	-	71,64%	66,87%	-
ME-C18:2	85,95%	8,42%	39,54%	10,39%	9,22%	7,22%	81,67%
ME-C18:3	83,16%	20,83%	74,15%	13,67%	13,05%	6,79%	88,60%
ME-C19:0	152,16%	44,84%	9,99%	9,99%	33,08%	3,80%	93,78%
ME-C20:0	117,66%	38,63%	11,70%	11,70%	42,99%	19,54%	84,42%
ME-C22:0	99,84%	19,28%	20,39%	20,39%	12,28%	7,24%	23,15%
ME-C22:1	99,91%	8,77%	5,90%	9,66%	10,68%	6,11%	2,91%
ME-C24:0	59,87%	22,99%	51,58%	51,58%	98,41%	80,01%	2441,46%
EE-C6:0	19,54%	12,14%	20,64%	7,37%	5,02%	4,73%	16,94%
EE-C8:0	21,29%	13,41%	15,35%	5,40%	7,06%	2,90%	9,84%
EE-C10:0	46,58%	17,20%	29,92%	5,73%	17,57%	6,77%	48,30%
EE-C12:0	46,87%	13,96%	15,14%	4,35%	14,70%	11,49%	66,96%
EE-C14:0	59,44%	18,89%	27,23%	3,74%	5,28%	7,77%	81,10%
EE-C16:0	92,92%	15,66%	16,50%	5,88%	8,84%	4,88%	84,16%
EE-C18:0	148,35%	15,37%	39,80%	26,81%	37,95%	16,39%	81,82%
EE-C18:1	99,22%	10,19%	9,13%	10,14%	23,47%	23,14%	73,92%
EE-C18:2	99,48%	11,68%	24,24%	12,79%	21,52%	22,22%	65,72%
%DMRA (ME)	82,99%	13,70%	14,35%	5,80%	15,39%	10,51%	80,20%
%DMRA (EE)	58,93%	14,84%	22,28%	7,62%	12,20%	8,44%	54,76%
%DMRA (total)	78,02%	13,93%	16,01%	6,18%	14,74%	10,09%	74,86%

^aForam utilizados os parâmetros atualizados pelos autores. Disponível em: <<http://www.chemthermo.ddbst.com/>>. Acesso em: 27 dezembro 2017.

Tabela 5.12 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (P_{vap}) - Parte 2: modelos baseados no PEC.

composto	modelo								
	RPS	LK	AW	EJM	R	V	GT	FKT	RPM
ME-C6:0	79,82%	15,15%	13,75%	11,07%	18,12%	11,34%	31,57%	19,17%	18,74%
ME-C7:0	139,40%	5,99%	4,47%	6,17%	11,71%	5,53%	42,87%	11,40%	6,36%
ME-C8:0	71,74%	7,38%	4,21%	6,42%	10,57%	3,85%	28,37%	10,97%	7,13%
ME-C9:0	173,91%	16,28%	11,96%	22,06%	23,63%	1,74%	63,21%	22,81%	10,28%
ME-C10:0	350,92%	51,23%	6,24%	16,68%	60,69%	28,04%	114,27%	58,38%	40,33%
ME-C11:0	804,14%	10,56%	-	-	28,05%	30,63%	147,14%	18,26%	21,99%
ME-C12:0	509,59%	92,07%	14,29%	39,17%	105,94%	51,68%	178,30%	103,31%	67,75%
ME-C13:0	1155,93%	50,15%	-	-	76,22%	15,27%	252,89%	60,85%	9,40%
ME-C14:0	354,88%	42,42%	4,45%	13,43%	53,25%	10,01%	119,19%	48,78%	12,82%
ME-C15:0	1308,89%	79,38%	-	-	111,55%	6,79%	328,24%	91,73%	8,30%
ME-C16:0	2162,56%	196,43%	19,96%	47,93%	239,46%	75,35%	500,05%	219,22%	82,13%

Tabela 5.12 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (P_{vap}) - Parte 2: modelos baseados no PEC. (continua)

composto	modelo								
	RPS	LK	AW	EJM	R	V	GT	FKT	RPM
ME-C17:0	6055,46%	251,25%	-	-	339,67%	35,52%	986,76%	280,44%	21,04%
ME-C18:0	1389,37%	113,06%	19,88%	39,78%	142,39%	28,87%	332,58%	125,86%	22,68%
ME-C18:1	138,93%	15,60%	7,20%	10,41%	23,58%	15,44%	66,57%	18,54%	19,83%
ME-C18:1,OH	9,71%	56,52%	-	-	53,13%	68,22%	34,88%	56,27%	73,11%
ME-C18:2	174,93%	19,79%	10,26%	6,54%	28,23%	14,77%	77,89%	22,51%	19,03%
ME-C18:3	157,16%	24,72%	16,95%	9,96%	15,82%	50,82%	41,53%	24,65%	59,00%
ME-C19:0	3067,70%	323,08%	-	-	401,18%	93,64%	890,26%	356,40%	70,76%
ME-C20:0	3585,43%	510,60%	-	-	608,00%	203,50%	1159,89%	563,58%	187,57%
ME-C22:0	130,09%	73,90%	-	-	79,36%	48,32%	100,74%	80,22%	48,19%
ME-C22:1	84,79%	31,64%	-	-	36,71%	10,04%	58,17%	34,96%	3,78%
ME-C24:0	2835,92%	696,76%	-	-	802,53%	309,09%	1372,34%	748,13%	206,69%
EE-C6:0	141,47%	8,58%	6,39%	17,12%	4,75%	17,04%	28,10%	5,37%	9,31%
EE-C8:0	128,19%	3,99%	4,54%	267,96%	8,49%	8,66%	37,46%	7,60%	3,76%
EE-C10:0	315,32%	28,40%	4,40%	32,75%	38,70%	4,47%	100,12%	35,22%	10,77%
EE-C12:0	227,98%	74,47%	11,40%	19,07%	82,38%	47,36%	120,46%	83,17%	59,39%
EE-C14:0	155,85%	12,76%	7,02%	12,31%	20,20%	13,91%	62,27%	17,05%	14,40%
EE-C16:0	374,81%	35,62%	5,06%	8,37%	46,46%	4,46%	113,27%	41,05%	6,67%
EE-C18:0	1694,10%	85,48%	-	-	113,04%	15,94%	327,24%	93,48%	9,60%
EE-C18:1	34,56%	9,36%	-	-	9,93%	15,56%	16,34%	9,60%	16,81%
EE-C18:2	36,74%	11,04%	-	-	11,44%	15,29%	19,84%	11,00%	16,85%
%DMRA (ME)	840,00%	85,17%	11,25%	23,03%	104,42%	35,29%	222,29%	95,80%	38,81%
%DMRA (EE)	310,72%	27,64%	6,45%	47,48%	34,19%	15,52%	86,15%	31,13%	15,43%
%DMRA (total)	730,76%	73,30%	10,27%	28,03%	89,93%	31,21%	194,19%	82,45%	33,99%

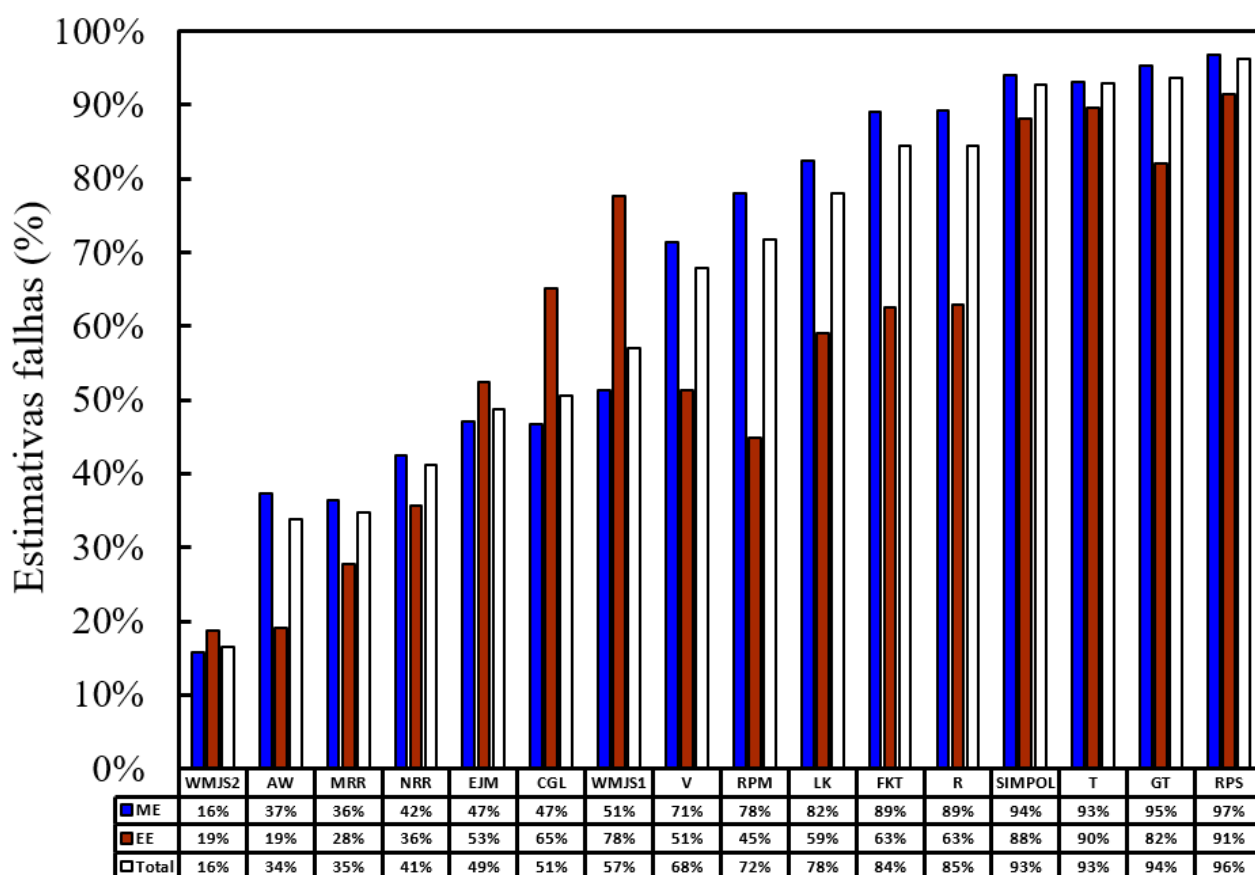
Para a maioria dos compostos, foram observados altos valores de desvios entre os dados experimentais e calculados, o que ilustra a dificuldade de estimativa da propriedade em questão. De acordo com Nannoolal (2006), este problema, também observado em cálculos de viscosidade de líquidos, está relacionado à grande influência que as forças intermoleculares exercem no comportamento da pressão de vapor, as quais não podem ser facilmente embutidas nos equacionamentos dos métodos. Mesmo os resultados do modelo deste autor (NRR), que, até certo ponto, considera tais forças, gerou resultados pouco exatos.

Considerando somente os dados de ésteres metílicos, observou-se um decréscimo no nível de exatidão dos métodos conforme a ordem: WMJS2 (5,80%) > MRR (10,51%) > AW (11,25%) > CGL (13,70%) > WMJS1 (14,35%) > NRR (15,39%) > EJM (23,03%) > V (35,29%) > RPM (38,81%) > T (80,20%) > SIMPOL (82,99%) > LK (85,17%) > FKT (95,80%) > R (104,42%) > GT (222,29%) > RPS (840,00%). Para os ésteres etílicos, observou-se a seguinte classificação: AW (6,45%) > WMJS2 (7,62%) > MRR (8,44%) > NRR (12,20%) > CGL (14,84%) > RPM (15,43%) > V (15,52%) > WMJS1 (22,28%) > LK (27,64%) > FKT (31,13%) > R (34,19%) > EJM (47,48%) > T (54,76%) > SIMPOL (58,93%) > GT (86,15%) > RPS (310,72%).

De todos os modelos avaliados, somente o WMJS1, WMJS2 e CGL foram propostos com enfoque exclusivo em componentes do biodiesel. Embora este último seja extensivamente utilizado na literatura, o nível de exatidão dele obtido foi consideravelmente inferior àquele do método WMJS2. O método SIMPOL, anteriormente empregado como fonte de dados pseudo-experimentais utilizados para regredir parâmetros da equação de estado CPA (OLIVEIRA; QUEIMADA; COUTINHO, 2010), retornou resultados insatisfatórios. Com poucas exceções, as piores estimativas foram obtidas dos modelos baseados no Princípio dos Estados Correspondentes, o que já era esperado, visto que a maioria deles foi desenvolvida com enfoque em hidrocarbonetos. Ainda assim, deve ser ressaltado que o método AW gerou os melhores resultados para ésteres etílicos. Possivelmente, uma reestimativa dos parâmetros da equação deste modelo utilizando dados de componentes do biodiesel pode levar a resultados ainda melhores. Os desvios extremamente elevados do modelo RPS estão relacionados ao fato de esta equação não poder ser utilizada ao longo de amplos intervalos de temperatura, além de envolver uma série de simplificações realizadas na equação de Clausius-Clapeyron.

O Gráfico 5.13 ilustra o percentual de estimativas falhas (%EF) obtidas de cada método.

Gráfico 5.13 – Percentual de estimativas falhas geradas pelos métodos (P_{vap}).



Conforme o Gráfico 5.13, com exceção dos modelos WMJS2, WMJS1, CGL e EJM, todos os outros geraram uma maior quantidade de estimativas falhas para ésteres metílicos. Para o método de Wang *et al.* (2015), WMJS1/WMJS2, este fato pode estar relacionado ao banco de dados utilizado na regressão dos parâmetros: foram usados 1199 dados experimentais (935 para ésteres metílicos e apenas 264 para ésteres etílicos). Para ésteres metílicos, o método WMJS2 foi inquestionavelmente superior aos outros no quesito em questão (%EF = 16%). Para ésteres etílicos, os modelos WMJS2 e AW foram os melhores, tendo somente 19% das suas estimativas gerados desvios acima de 10%.

Seguindo a metodologia de Wallek *et al.* (2013), o banco de dados foi dividido em diferentes regiões de pressão de vapor, de forma a avaliar a acurácia dos modelos em diferentes condições operacionais. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 – Valores de %DMRA em diferentes regiões de pressão de vapor.

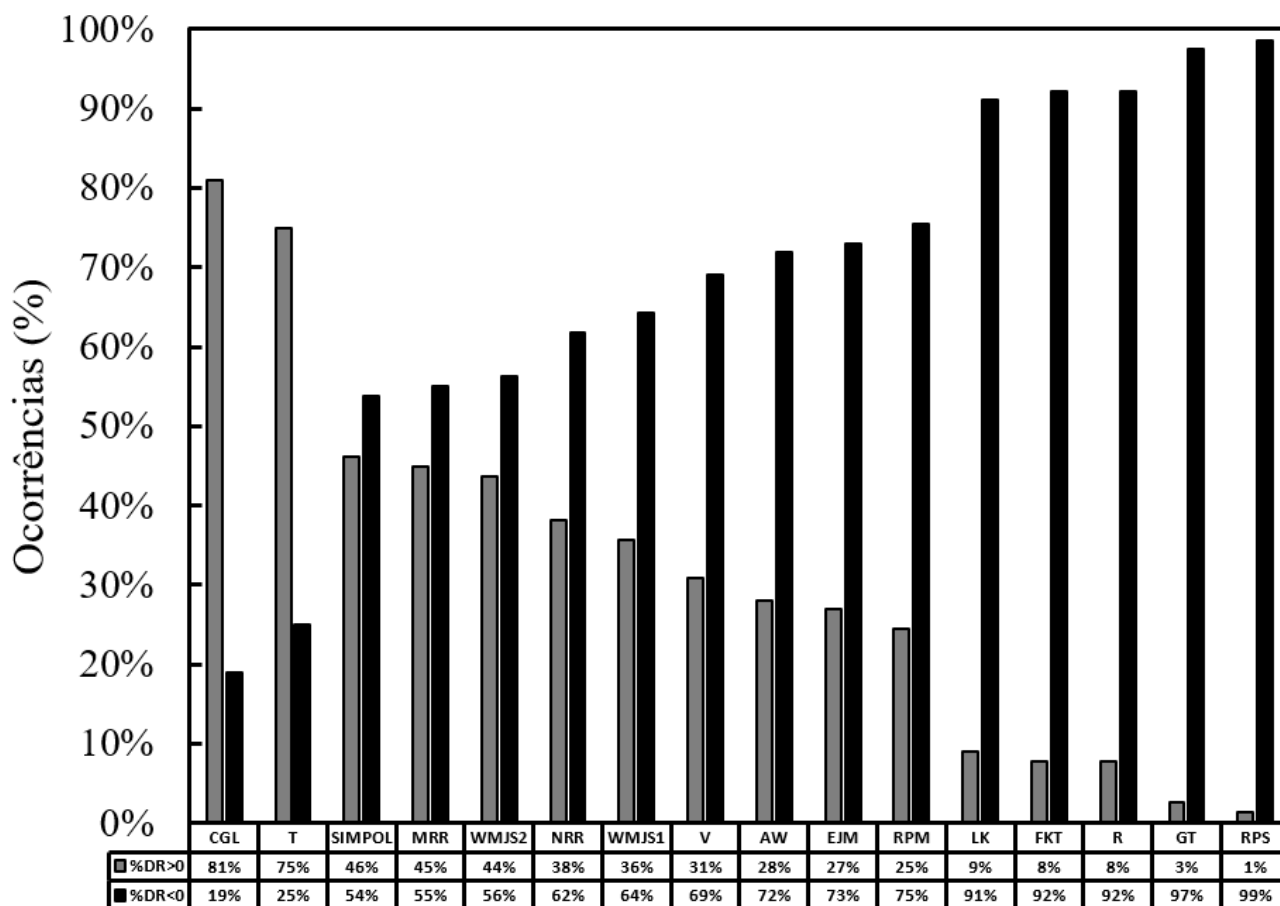
modelo	intervalos de P_{vap} [bar]				
	I [$1,76 \times 10^{-8}$; $1,00 \times 10^{-6}$]	II [$1,00 \times 10^{-6}$; $1,00 \times 10^{-4}$]	III [$1,00 \times 10^{-4}$; $1,00 \times 10^{-2}$]	IV [$1,00 \times 10^{-2}$; 1,75]	global [$1,76 \times 10^{-8}$; 1,75]
SIMPOL	272,09%	132,16%	60,09%	58,61%	78,02%
CGL	33,16%	30,73%	14,97%	5,96%	13,93%
WMJS1	28,91%	14,71%	18,99%	13,02%	16,01%
WMJS2	23,25%	8,66%	4,98%	4,87%	6,18%
NRR	69,35%	29,29%	12,18%	7,47%	14,74%
MRR	15,93%	14,61%	10,60%	7,69%	10,09%
T	93,05%	180,23%	66,23%	45,16%	74,86%
RPS	8801,92%	1954,04%	234,40%	58,92%	730,76%
LK	437,20%	200,68%	45,52%	23,61%	73,30%
AW	63,46%	20,25%	10,46%	5,23%	10,27%
EJM	181,09%	118,08%	22,72%	5,87%	28,03%
R	572,03%	250,22%	54,05%	26,13%	89,93%
V	105,56%	68,13%	26,96%	16,30%	31,21%
GT	1507,40%	556,07%	104,71%	38,85%	194,19%
FKT	488,06%	224,34%	52,05%	26,65%	82,45%
RPM	98,38%	66,09%	34,14%	19,56%	33,99%

Estes resultados evidenciam que os níveis de exatidão dos modelos variaram significativamente nos intervalos considerados. Para a maioria dos métodos, foram obtidos resultados mais acurados com o aumento da pressão. Somente na região I, para a qual o modelo MRR gerou o menor desvio médio (15,93%), o método WMJS2 não foi o mais exato dentre todos os analisados. Considerando os resultados globais, os três melhores modelos foram: WMJS2 (6,18%) > MRR (10,09%) > AW (10,27%). Portanto, excetuando-se nas regiões de

baixa temperatura, em que o método MRR é preferível, é recomendada a utilização do primeiro modelo para estimativas de pressão de vapor. Caso este não possa ser aplicado, como no caso dos hidroxi-ésteres, deve-se optar entre os métodos MRR e AW, que geraram resultados no mesmo nível de acurácia para ésteres metílicos e etílicos. Como o método de Moller *et al.* (2008) requer somente o conhecimento de T_b e da estrutura do composto, ele é preferível.

Finalmente, é plotada uma distribuição dos valores de desvios relativos para todos os modelos avaliados. O Gráfico 5.14 permite inferir a frequência dos dados subestimados ($\%DR > 0$) e superestimados ($\%DR < 0$) pelos modelos. As colunas dos modelos CGL e T estão fortemente deslocadas no sentido dos desvios positivos, o que indica que uma aplicação destes métodos provavelmente gere valores P_{vap} menores do que o real. Para os métodos SIMPOL, MRR e WMJS2, a proporção entre desvios positivos e negativos está balanceada. Em contrapartida, a aplicação de todos os outros modelos deve gerar valores superestimados da pressão de vapor de ésteres do biodiesel.

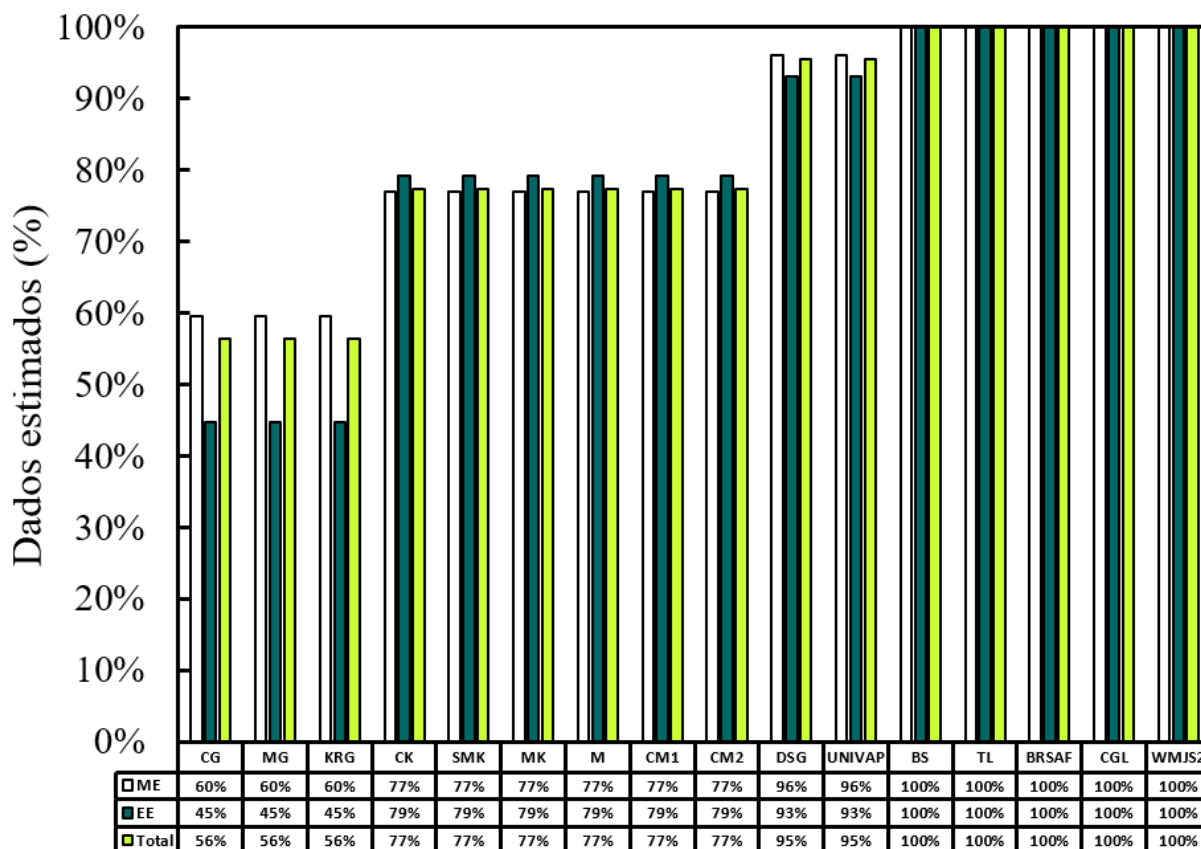
Gráfico 5.14 – Distribuição de %DR para os métodos avaliados (P_{vap}).



5.1.6 Entalpia de vaporização

O Gráfico 5.15 ilustra a percentagem dos dados de ΔH_v estimados por cada modelo.

Gráfico 5.15 – Quantidade (%) de dados utilizados nos testes dos métodos (ΔH_v).



Conforme ilustrado, alguns métodos não puderam ser testados utilizando todo o banco de dados coletado. Para os modelos CG, MG e KRG, a menor quantidade de estimativas decorre do fato de estes só estimarem valores de ΔH_v a 298,15 K. Em outros casos (CK, SMK, MK, M, CM1, CM2), os modelos requerem valores de ω como parâmetro de entrada, os quais só estão disponíveis para os compostos da Tabela 3.9. O modelo UNIVAP não pode ser aplicado para ésteres insaturados, porque não há parâmetros de interação disponíveis para os pares de grupos “=CH-/CH₂(COO)CH₃” e “=CH-/CH₂(COO)CH₂-”. Foram obtidos erros matemáticos da aplicação do método DSG para todos os ésteres insaturados, o que diminuiu o percentual de dados utilizados para testá-lo. Para verificar as origens deste problema, as montagens dos compostos, os parâmetros dos grupos utilizados e as sub-rotinas de cálculo foram minuciosamente conferidas, não tendo sido encontrado problemas. Uma possível justificativa para a ocorrência destes erros para os compostos “ME-C18:2” e “ME-C18:3” seria

a aproximação utilizada nas fragmentações das suas estruturas, a qual já foi anteriormente comentada. Para os compostos com apenas uma insaturação, não foi encontrada uma explicação plausível.

As performances dos modelos para cálculos de ΔH_v estão sumarizadas nas Tabelas 5.14 e 5.15.

Tabela 5.14 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (ΔH_v) - Parte 1: modelos de CG.

composto	modelo									
	CG	MG	KRG	BS	TL	BRSAP	DSG	UNIVAP	CGL	WMJS2
ME-C6:0	3,01%	0,76%	1,54%	1,32%	6,55%	0,31%	2,73%	7,81%	2,45%	2,81%
ME-C7:0	2,13%	1,15%	2,19%	0,46%	6,00%	1,44%	2,34%	7,56%	2,46%	2,33%
ME-C8:0	1,40%	1,68%	2,72%	1,20%	7,64%	0,70%	3,95%	5,84%	0,82%	3,15%
ME-C9:0	1,83%	1,42%	2,08%	0,25%	7,09%	1,72%	3,36%	6,11%	1,25%	1,86%
ME-C10:0	1,69%	1,72%	2,05%	0,82%	6,77%	2,86%	2,96%	5,82%	1,07%	1,21%
ME-C11:0	1,51%	2,04%	2,09%	1,06%	7,11%	3,14%	3,14%	5,49%	0,81%	0,65%
ME-C12:0	2,43%	1,22%	1,02%	2,54%	6,12%	4,66%	2,01%	6,20%	1,62%	1,07%
ME-C13:0	2,32%	1,62%	1,41%	2,98%	6,25%	5,15%	1,94%	5,95%	1,44%	1,50%
ME-C14:0	2,68%	1,15%	0,65%	4,16%	5,61%	6,42%	1,13%	6,14%	1,58%	2,44%
ME-C15:0	2,86%	1,74%	1,38%	4,53%	5,75%	6,75%	1,74%	6,18%	1,87%	3,16%
ME-C16:0	3,13%	0,84%	0,51%	5,29%	5,50%	7,51%	0,57%	6,30%	1,68%	3,92%
ME-C17:0	1,89%	3,16%	2,07%	3,63%	7,93%	5,91%	2,66%	4,08%	1,92%	2,24%
ME-C18:0	3,30%	0,80%	0,39%	6,21%	5,58%	8,42%	0,19%	6,21%	1,44%	4,95%
ME-C18:1	2,89%	3,14%	1,22%	4,54%	8,82%	12,80%	-	-	0,16%	5,62%
ME-C18:2	4,16%	3,76%	1,12%	4,09%	10,67%	17,97%	-	-	0,59%	14,92%
ME-C18:3	6,32%	3,44%	0,10%	4,55%	11,55%	23,56%	-	-	1,92%	23,46%
ME-C19:0	2,67%	1,51%	0,58%	6,16%	6,22%	8,42%	0,58%	5,49%	0,58%	4,71%
ME-C20:0	3,61%	0,58%	0,83%	7,49%	5,27%	9,72%	0,55%	6,29%	1,31%	5,98%
ME-C21:0	3,62%	0,62%	0,89%	7,91%	5,33%	10,14%	0,71%	6,21%	1,09%	6,31%
ME-C22:0	3,91%	0,37%	1,23%	8,57%	5,10%	10,80%	1,15%	6,39%	1,14%	6,88%
ME-C22:1	4,00%	1,86%	0,34%	7,36%	7,51%	15,80%	-	-	0,51%	2,34%
ME-C24:0	4,49%	0,16%	1,91%	9,89%	4,63%	12,09%	2,03%	6,78%	1,25%	7,95%
ME-C25:0	4,85%	0,50%	2,31%	10,59%	4,32%	12,78%	2,53%	7,05%	1,37%	8,52%
ME-C26:0	4,98%	0,61%	2,49%	11,08%	4,25%	13,27%	2,81%	7,11%	1,25%	8,85%
EE-C6:0	1,88%	2,95%	3,73%	2,80%	7,36%	2,75%	2,77%	2,46%	1,93%	2,00%
EE-C7:0	0,76%	3,90%	4,97%	2,67%	9,29%	1,97%	3,42%	0,93%	1,35%	0,57%
EE-C8:0	2,06%	3,30%	3,97%	1,19%	8,53%	1,78%	3,09%	2,58%	2,45%	1,54%
EE-C9:0	2,79%	6,35%	6,70%	3,32%	11,28%	2,74%	5,49%	2,57%	3,44%	0,40%
EE-C10:0	2,91%	4,62%	4,67%	1,53%	9,11%	2,23%	3,63%	2,97%	2,71%	2,47%
EE-C11:0	4,37%	8,26%	8,05%	3,78%	13,07%	3,38%	7,10%	3,97%	5,23%	0,37%
EE-C12:0	0,03%	3,87%	3,44%	1,74%	12,60%	1,29%	6,75%	3,71%	6,01%	3,56%
EE-C14:0	1,64%	2,32%	1,53%	6,46%	7,00%	6,77%	4,95%	8,83%	4,23%	7,12%
EE-C16:0	-	-	-	18,37%	4,71%	17,90%	10,38%	25,90%	9,81%	15,95%
EE-C18:0	-	-	-	27,49%	12,66%	25,43%	19,17%	44,65%	16,95%	22,07%
EE-C18:1	-	-	-	14,65%	2,04%	19,82%	-	-	5,26%	11,32%
EE-C18:2	-	-	-	18,49%	3,21%	30,04%	-	-	12,30%	17,98%
ME (T = 298,15 K)	2,75%	1,37%	1,40%	3,86%	6,44%	6,19%	2,07%	6,19%	1,40%	3,82%
EE (T = 298,15 K)	2,08%	4,03%	4,38%	2,74%	8,82%	2,52%	3,35%	2,07%	2,20%	2,51%
ME (T ≠ 298,15 K)	-	-	-	0,91%	6,22%	0,65%	2,46%	7,86%	2,57%	2,50%
EE (T ≠ 298,15 K)	-	-	-	6,86%	8,22%	8,14%	6,22%	9,36%	5,84%	6,29%

Tabela 5.14 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (ΔH_v) - Parte 1: modelos de CG. (continua)

composto	modelo									
	CG	MG	KRG	BS	TL	BRSAP	DSG	UNIVAP	CGL	WMJS2
%DMRA (ME)	2,75%	1,37%	1,40%	2,67%	6,35%	3,95%	2,23%	6,89%	1,88%	3,28%
%DMRA (EE)	2,08%	4,03%	4,38%	5,01%	8,49%	5,62%	4,84%	5,85%	4,21%	4,59%
%DMRA (total)	2,64%	1,83%	1,92%	3,18%	6,82%	4,31%	2,79%	6,67%	2,38%	3,57%

Tabela 5.15 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas (ΔH_v) - Parte 2: modelos baseados no PEC.

composto	modelo					
	CK	SMK	MK	M	CM1	CM2
ME-C6:0	3,01%	0,76%	1,54%	1,32%	6,55%	0,31%
ME-C7:0	2,13%	1,15%	2,19%	0,46%	6,00%	1,44%
ME-C8:0	1,40%	1,68%	2,72%	1,20%	7,64%	0,70%
ME-C9:0	1,83%	1,42%	2,08%	0,25%	7,09%	1,72%
ME-C10:0	1,69%	1,72%	2,05%	0,82%	6,77%	2,86%
ME-C11:0	1,51%	2,04%	2,09%	1,06%	7,11%	3,14%
ME-C12:0	2,43%	1,22%	1,02%	2,54%	6,12%	4,66%
ME-C13:0	2,32%	1,62%	1,41%	2,98%	6,25%	5,15%
ME-C14:0	2,68%	1,15%	0,65%	4,16%	5,61%	6,42%
ME-C15:0	2,86%	1,74%	1,38%	4,53%	5,75%	6,75%
ME-C16:0	3,13%	0,84%	0,51%	5,29%	5,50%	7,51%
ME-C17:0	1,89%	3,16%	2,07%	3,63%	7,93%	5,91%
ME-C18:0	3,30%	0,80%	0,39%	6,21%	5,58%	8,42%
ME-C18:1	2,89%	3,14%	1,22%	4,54%	8,82%	12,80%
ME-C18:2	4,16%	3,76%	1,12%	4,09%	10,67%	17,97%
ME-C18:3	6,32%	3,44%	0,10%	4,55%	11,55%	23,56%
ME-C19:0	2,67%	1,51%	0,58%	6,16%	6,22%	8,42%
ME-C20:0	3,61%	0,58%	0,83%	7,49%	5,27%	9,72%
ME-C21:0	3,62%	0,62%	0,89%	7,91%	5,33%	10,14%
ME-C22:0	3,91%	0,37%	1,23%	8,57%	5,10%	10,80%
ME-C22:1	4,00%	1,86%	0,34%	7,36%	7,51%	15,80%
ME-C24:0	4,49%	0,16%	1,91%	9,89%	4,63%	12,09%
ME-C25:0	4,85%	0,50%	2,31%	10,59%	4,32%	12,78%
ME-C26:0	4,98%	0,61%	2,49%	11,08%	4,25%	13,27%
EE-C6:0	1,88%	2,95%	3,73%	2,80%	7,36%	2,75%
EE-C7:0	0,76%	3,90%	4,97%	2,67%	9,29%	1,97%
EE-C8:0	2,06%	3,30%	3,97%	1,19%	8,53%	1,78%
EE-C9:0	2,79%	6,35%	6,70%	3,32%	11,28%	2,74%
EE-C10:0	2,91%	4,62%	4,67%	1,53%	9,11%	2,23%
EE-C11:0	4,37%	8,26%	8,05%	3,78%	13,07%	3,38%
EE-C12:0	0,03%	3,87%	3,44%	1,74%	12,60%	1,29%
EE-C14:0	1,64%	2,32%	1,53%	6,46%	7,00%	6,77%
EE-C16:0	-	-	-	18,37%	4,71%	17,90%
EE-C18:0	-	-	-	27,49%	12,66%	25,43%
EE-C18:1	-	-	-	14,65%	2,04%	19,82%
EE-C18:2	-	-	-	18,49%	3,21%	30,04%
ME (T = 298,15 K)	9,25%	6,52%	2,23%	5,89%	6,18%	5,62%
EE (T = 298,15 K)	6,36%	4,13%	2,55%	3,58%	3,75%	3,48%
ME (T ≠ 298,15 K)	6,56%	4,81%	2,29%	4,18%	4,04%	4,01%
EE (T ≠ 298,15 K)	7,36%	5,95%	3,34%	3,92%	4,49%	4,57%
%DMRA (ME)	7,84%	5,62%	2,26%	4,99%	5,05%	4,77%
%DMRA (EE)	6,92%	5,16%	2,99%	3,77%	4,17%	4,10%
%DMRA (total)	7,63%	5,52%	2,43%	4,72%	4,86%	4,62%

Diferentemente do observado nas estimativas de P_{vap} , foram conseguidos resultados satisfatórios para a maioria dos compostos avaliados. Neste caso, não foram observados padrões nos valores dos desvios em relação à temperatura ou ao tamanho dos ésteres; somente uma tendência, para alguns modelos (TL, BRSAF, WMJS2 e MK), de decréscimo da acurácia com o acréscimo de insaturações nos ésteres metílicos. Por conta da importância de se conhecer valores exatos de ΔH_v a 298,15 K (KOLSKÁ; RŮŽIČKA; GANI, 2005), bem como para tornar a confrontação dos modelos mais realística, visto que alguns deles só podem ser aplicados nesta temperatura, os resultados gerados pelos métodos foram analisados em 4 cenários diferentes: 1) ésteres metílicos a $T = 298,15 \text{ K}$; 2) ésteres etílicos a $T = 298,15 \text{ K}$; 3) ésteres metílicos a $T \neq 298,15 \text{ K}$; 4) ésteres etílicos a $T \neq 298,15 \text{ K}$.

Para o primeiro cenário, a ordem de exatidão obtida foi: MG (1,37%) > CGL (1,40%) > KRG (1,40%) > DSG (2,07%) > MK (2,23%) > CG (2,75%) > WMJS2 (3,82%) > BS (3,86%) > CM2 (5,62%) > M (5,89%) > CM1 (6,18%) > BRSAF (6,19%) > UNIVAP (6,19%) > TL (6,44%) > SMK (6,52%) > CK (9,25%). Mesmo não tendo sido proposto com enfoque em ésteres de ácidos graxos, o modelo MG superou os métodos CGL, largamente utilizado para compostos do biodiesel, e WMJS2, obtido da consideração de fase vapor ideal na equação de Clausius-Clapeyron. Além do mais, a aplicação do método MG só requer o conhecimento da estrutura do composto, o que o torna preferível para ésteres metílicos a 298,15 K.

Para o segundo cenário, a ordem de exatidão obtida foi: UNIVAP (2,07%) > CG (2,08%) > CGL (2,20%) > WMJS2 (2,51%) > BRSAF (2,52%) > MK (2,55%) > BS (2,74%) > DSG (3,35%) > CM2 (3,48%) > M (3,58%) > CM1 (3,75%) > MG (4,03%) > SMK (4,13%) > KRG (4,38%) > CK (6,36%) > TL (8,82%). Estes resultados sugerem a aplicação do método UNIVAP para ésteres etílicos a 298,15 K. No entanto, como este não pode ser utilizado para ésteres insaturados, os quais ocorrem frequentemente em diferentes tipos de biodiesel, recomenda-se o método CG, cuja aplicação requer apenas o conhecimento da estrutura do composto.

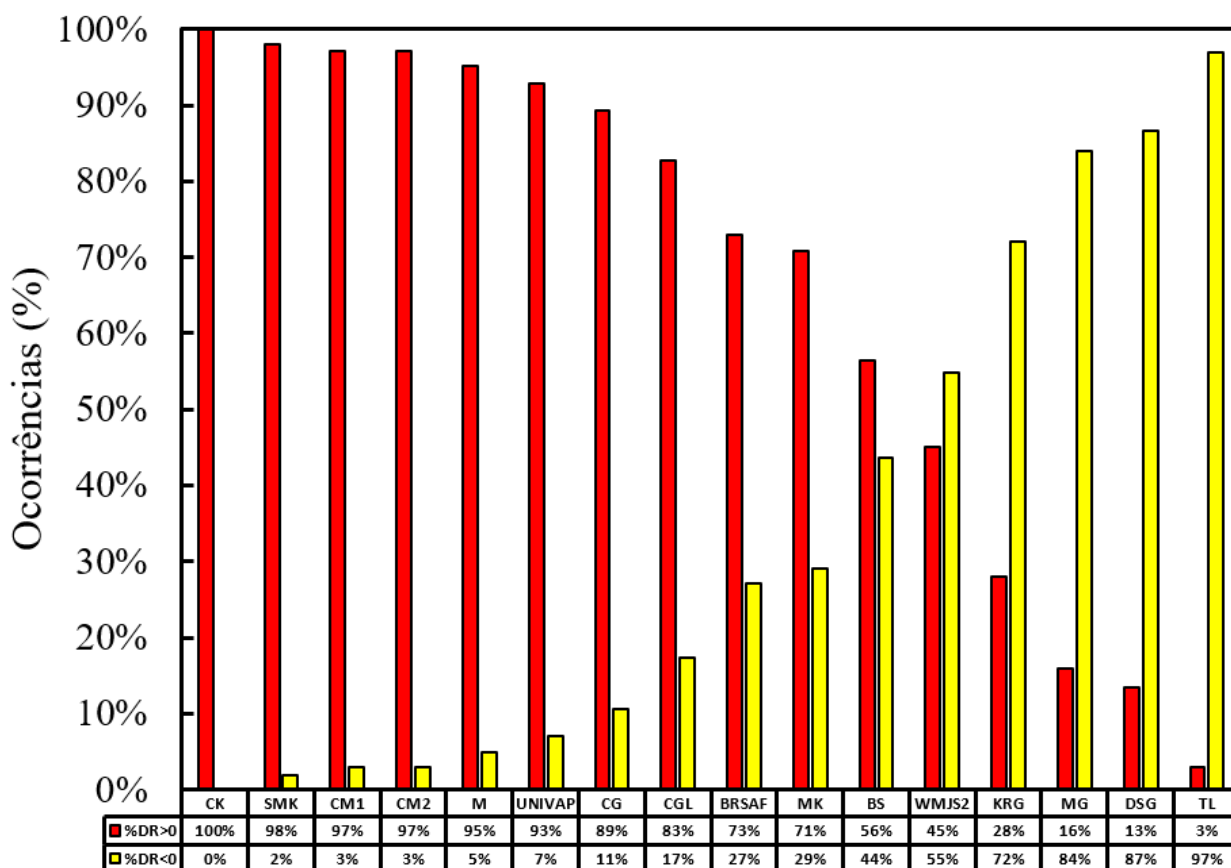
Para o terceiro cenário, a ordem de exatidão obtida foi: BRSAF (0,65%) > BS (0,91%) > MK (2,29%) > DSG (2,46%) > WMJS2 (2,50%) > CGL (2,57%) > CM2 (4,01%) > CM1 (4,04%) > M (4,18%) > SMK (4,81%) > TL (6,22%) > CK (6,56%) > UNIVAP (7,86%). Estes resultados indicam que o desempenho do método BRSAF foi consideravelmente superior a todos os outros para os cálculos em temperaturas superiores e inferiores a 298,15 K, o que sugere a sua utilização para o cenário em questão. Ressalta-se que, para os valores de T_c a serem

usados como parâmetro de entrada, é mandatória a utilização dos perfis sugeridos neste trabalho.

Finalmente, para o quarto cenário, a ordem de exatidão obtida foi: MK (3,34%) > M (3,92%) > CM1 (4,49%) > CM2 (4,57%) > CGL (5,84%) > SMK (5,95%) > DSG (6,22%) > WMJS2 (6,29%) > BS (6,86%) > CK (7,36%) > BRSAF (8,14%) > TL (8,22%) > UNIVAP (9,36%). Estes resultados indicam que os modelos baseados no PEC foram notavelmente superiores. As aplicações dos métodos MK, M, CM1 e CM2 requerem, além de T_c , valores de ω como parâmetros de entrada. Como os resultados reportados foram obtidos utilizando-se os valores de fator acêntrico da Tabela 3.9, recomenda-se a aplicação do método CGL caso não seja possível utilizar o MK. Nestes casos, de forma a garantir a acurácia reportada, deve-se utilizar os perfis de T_c e P_c anteriormente sugeridos.

As distribuições dos valores de %DR para os métodos analisados são apresentadas no Gráfico 5.16.

Gráfico 5.16 – Distribuição de %DR para os métodos avaliados (ΔH_v).



Com exceção do WMJS2, KRG, MG, DSG e TL, espera-se que a aplicação dos modelos estime valores subestimados de entalpia de vaporização, conforme evidenciado pelos maiores comprimentos das colunas em vermelho. Somente para os métodos BS e WMJS2 foram

observadas proporções balanceadas entre desvios positivos e negativos. Finalmente, uma vez que suas distribuições estão fortemente deslocadas no sentido de %DR < 0, é provável que os modelos KRG, MG, DSG e TL calculem valores de ΔH_v maiores do que os reais para os ésteres de biodiesel.

5.2 Parte 2: Correlações para pressão de vapor

5.2.1 Antoine

Os parâmetros regredidos para as correlações de Antoine são apresentados na Tabela 5.16. Os desempenhos destes e de todos os outros parâmetros avaliados nos cálculos de P_{vap} estão sumarizados na Tabela 5.17.

Tabela 5.16 – Parâmetros de Antoine obtidos neste trabalho.

composto	parâmetros			intervalo de validade ^a	
	A	B	C	T _{min}	T _{max}
ME-C6:0	4,2265	1482,74	-72,64	312,93	407,55
ME-C7:0	5,5460	2309,45	-21,76	316,75	340,35
ME-C8:0	4,6632	1887,38	-60,28	323,02	414,15
ME-C9:0	4,7467	1976,85	-66,69	333,21	357,68
ME-C10:0	4,5031	1907,08	-80,69	342,98	461,35
ME-C12:0	4,3401	1904,15	-101,17	361,64	531,15
ME-C13:0	4,1080	1952,26	-98,37	291,53	355,31
ME-C14:0	4,5445	2123,37	-102,69	444,25	555,11
ME-C15:0	3,6796	1859,70	-118,09	310,17	353,22
ME-C16:0	4,4729	2167,15	-115,48	385,78	600,90
ME-C17:0	3,4557	1786,42	-139,20	324,03	350,43
ME-C18:0	4,0741	1975,60	-146,89	412,55	503,85
ME-C18:1	4,6946	2345,78	-118,25	442,71	485,22
ME-C18:1,OH	3,3613	1427,02	-213,61	451,58	476,80
ME-C18:2	4,3349	2181,09	-124,66	399,84	440,17
ME-C18:3	4,3908	2191,07	-126,57	398,14	458,85
ME-C19:0	4,5105	2392,75	-116,20	350,51	367,74
ME-C20:0	5,0130	2661,27	-110,10	358,49	375,84
EE-C6:0	4,1424	1493,31	-79,64	313,15	462,43
EE-C8:0	4,5457	1885,18	-65,80	330,55	452,30
EE-C10:0	4,4724	1927,50	-85,98	353,16	462,37
EE-C12:0	4,3442	1943,09	-104,08	372,12	452,31
EE-C14:0	4,1166	1873,51	-128,53	398,52	462,30
EE-C16:0	3,2869	1521,04	-170,45	419,36	468,07

^aT_{min}/T_{max} denotam as temperaturas mínima/máxima em que as correlações podem ser aplicadas.

Tabela 5.17 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas pelas correlações (P_{vap}).

composto	parâmetros											
	DT ^a	BEN	SMM	RS	RAJS	SFMK	TDHX	RV	FOLC	SAH	DU	YHZ
ME-C6:0	0,34%	-	-	0,86%	0,68%	-	-	-	-	2,77%	-	-
ME-C7:0	0,04%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ME-C8:0	0,27%	-	1,24%	0,31%	1,67%	-	-	-	-	0,57%	-	0,33%
ME-C9:0	0,24%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ME-C10:0	0,29%	-	0,31%	0,32%	-	-	-	-	-	2,58%	-	1,38%
ME-C12:0	0,42%	-	0,79%	0,16%	-	-	-	-	2,07%	0,95%	-	0,44%
ME-C13:0	0,45%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ME-C14:0	0,21%	-	-	0,25%	-	-	-	-	2,87%	4,83%	-	0,44%
ME-C15:0	0,45%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ME-C16:0	0,40%	-	0,28%	0,27%	-	-	-	-	1,92%	9,90%	-	0,30%
ME-C17:0	0,36%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ME-C18:0	0,45%	-	1,28%	1,00%	-	-	-	1,24%	-	-	-	0,77%
ME-C18:1	0,28%	-	1,23%	-	-	-	-	0,34%	-	-	-	3,16%
ME-C18:1,OH	0,10%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,11%	-
ME-C18:2	0,20%	-	0,29%	-	-	-	-	-	-	-	-	6,17%
ME-C18:3	0,19%	-	0,23%	-	-	-	-	-	-	-	-	8,43%
ME-C19:0	0,31%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ME-C20:0	0,26%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,76%
EE-C6:0	0,17%	0,47%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EE-C8:0	0,29%	0,99%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EE-C10:0	0,22%	0,70%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EE-C12:0	0,26%	1,58%	-	-	-	2,14%	-	-	-	-	-	-
EE-C14:0	0,31%	0,69%	-	-	-	11,30%	0,53%	-	-	-	-	-
EE-C16:0	0,22%	-	-	-	-	17,59%	1,23%	-	-	-	-	-
%DMRA (ME)	0,31%	-	0,71%	0,41%	0,89%	-	-	0,72%	2,41%	2,35%	0,11%	1,66%
%DMRA (EE)	0,24%	0,80%	-	-	-	7,77%	0,84%	-	-	-	-	-
Total	0,30%	0,80%	0,71%	0,41%	0,89%	7,77%	0,84%	0,72%	2,41%	2,35%	0,11%	1,66%

^aDT: deste trabalho.

De acordo com Gmehling *et al.* (2012), correlações de P_{vap} devem ser extremamente acuradas para que sejam utilizadas em simulações de processos. Idealmente, os valores de desvio para os compostos de interesse devem estar abaixo de 0,5%. Embora exatidões inferiores sejam toleráveis para compostos com pressões de vapor muito baixas, que é o caso dos ésteres de ácidos graxos, os desvios reportados indicam que as estimativas obtidas com os parâmetros deste trabalho foram satisfatórias. Conforme ilustrado na Tabela 5.17, com exceção de dois compostos (“ME-C12:0” e “ME-C16:0”), as correlações aqui propostas foram as mais exatas dentre todas as analisadas. Mesmo para estas substâncias, os resultados obtidos foram comparáveis aos mais exatos: 0,42% (DT) vs 0,16% (RS) para o “ME-C12:0”; 0,40% (DT) vs 0,27% (RS) para o “ME-C16:0”.

Considerando todo o banco de dados, a ordem de acurácia obtida foi: DU (0,11%) > DT (0,30%) > RS (0,41%) > SMM (0,71%) > RV (0,72%) > BEN (0,80%) > TDHX (0,84%) > RAJS (0,89%) > YHZ (1,66%) > SAH (2,35%) > FOLC (2,41%) > SFMK (7,77%). Embora

os parâmetros de Duan *et al.* (2016) tenham sido os mais acurados, estes só foram aplicados para o metil ricinoleato. Para este composto, os resultados obtidos neste trabalho foram ligeiramente superiores (%DRA = 0,10%).

O nível de exatidão esperado de uma correlação está intrinsecamente relacionado ao domínio de temperatura em que ela é aplicável: correlações válidas em intervalos restritos provavelmente gerarão resultados mais acurados. Portanto, foram avaliadas as amplitudes dos intervalos de aplicabilidade de cada uma das correlações. Os Gráficos 5.17 e 5.18 ilustram os resultados obtidos para ésteres metílicos e etílicos.

Gráfico 5.17 – Amplitudes dos intervalos de validade das correlações: ésteres metílicos.

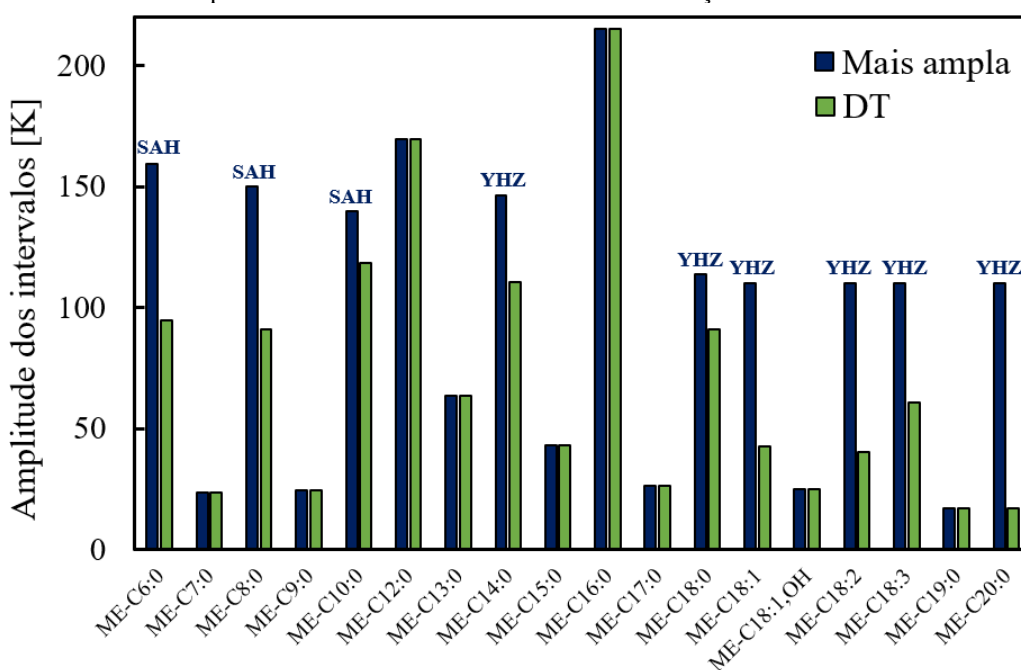
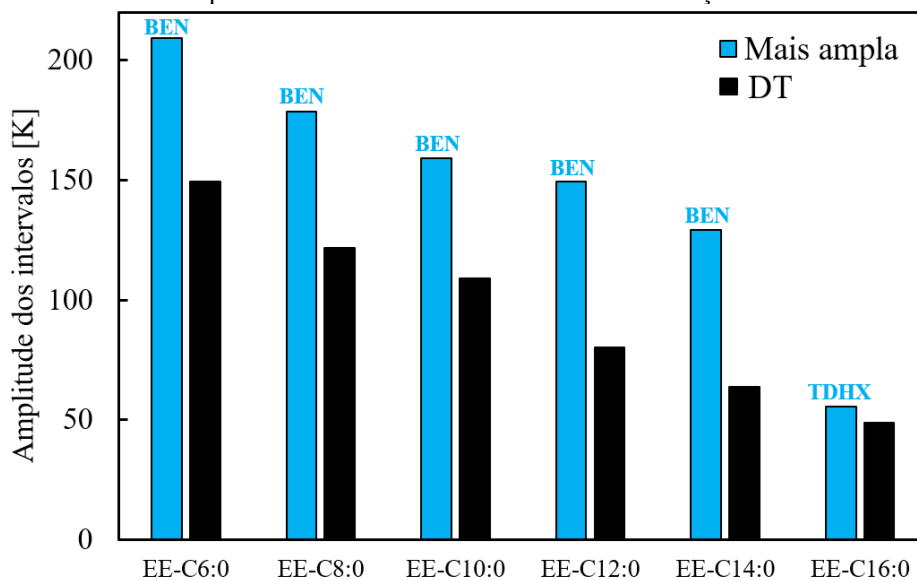


Gráfico 5.18 – Amplitudes dos intervalos de validade das correlações: ésteres etílicos.



Do Gráfico 5.17, observa-se que, em termos deste critério, os parâmetros propostos neste trabalho foram os mais completos para metade dos ésteres metílicos avaliados. As correlações de Yuan *et al.* (2005) cobrem os intervalos mais amplos de temperatura para ésteres de cadeia longa (“ME-C18:0” em diante), o que pode ser explicado pelo fato destes autores terem utilizado dados pseudo-experimentais de pressão de vapor durante a regressão dos parâmetros. Ressalta-se, porém, que tal procedimento é questionável, em virtude de os dados terem sido gerados pelo modelo de Ceriani e Meirelles (2004), uma versão menos acurada do método CGL, o qual gerou estimativas pouco acuradas para os ésteres maiores (Tabela 5.11).

Com exceção de um éster etílico (“EE-C16:0”), os parâmetros propostos por Benziane *et al.* (2011) foram os melhores em termos do critério em questão, conforme ilustra o Gráfico 5.18. Embora não tenha sido plotado neste gráfico, as correlações destes autores também cobrem o maior intervalo de temperatura para os seguintes compostos: “EE-C18:0”, “EE-C18:1” e “EE-C18:2”. Maiores detalhes sobre todos os resultados apresentados estão disponíveis no Material Suplementar.

5.2.2 Wagner

Os parâmetros regredidos para as correlações de Wagner, bem como os níveis de exatidão deles esperados, são apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 – Parâmetros de Wagner obtidos neste trabalho.

composto	parâmetro				%DMRA ^a	
	A	B	C	D	pexp	exp
ME-C6:0	-7,9246	1,6869	-6,0334	-0,4114	0,08%	0,35%
ME-C7:0	-9,1692	3,6529	-9,3901	6,7507	0,07%	0,12%
ME-C8:0	-8,6588	1,8820	-6,8408	2,5885	0,13%	0,28%
ME-C9:0	-8,8243	2,1058	-7,6156	0,6239	0,00%	0,24%
ME-C10:0	-9,2928	1,8516	-6,6162	-1,4891	0,11%	0,23%
ME-C12:0	-9,5474	2,8484	-10,4746	4,4904	0,44%	0,48%
ME-C14:0	-10,3120	3,5559	-13,3248	12,7104	0,50%	0,58%
ME-C16:0	-10,4846	3,8796	-14,5147	12,3759	1,02%	1,14%
ME-C18:0	-11,5152	5,4662	-16,1545	8,3469	0,73%	0,91%
ME-C18:1	-10,9924	3,4053	-12,4853	2,5246	0,01%	0,27%
ME-C18:2	-10,9103	2,6411	-9,4945	-3,2474	0,18%	0,28%
ME-C18:3	-11,1159	2,3978	-8,5344	-5,3765	0,35%	0,51%
EE-C6:0	-8,7504	1,8910	-4,5501	-7,1515	0,03%	0,14%
EE-C8:0	-8,8981	1,5328	-5,4694	-0,2417	0,11%	0,22%
EE-C10:0	-9,3625	2,1645	-7,8193	0,1060	0,11%	0,20%

Tabela 5.18 – Parâmetros de Wagner obtidos neste trabalho. (continua)

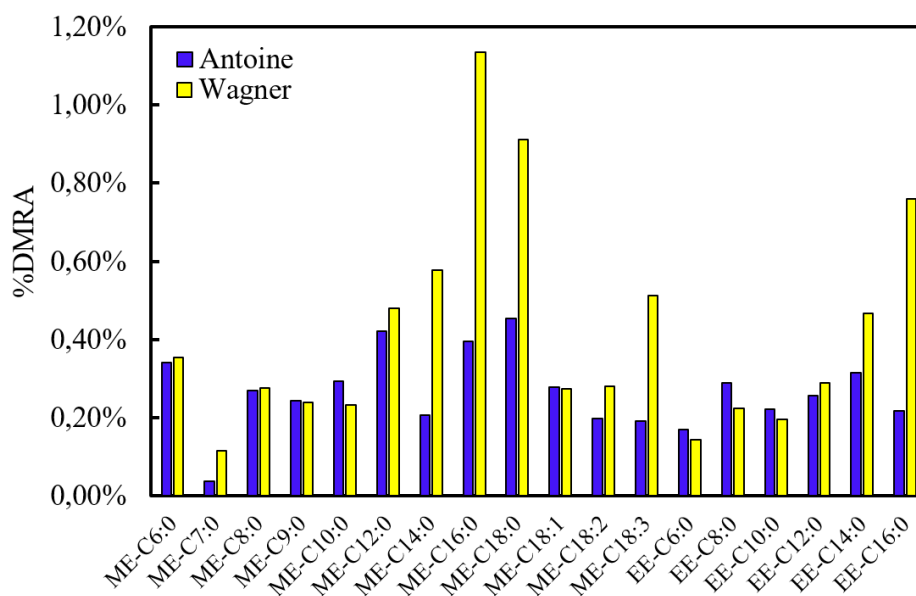
composto	parâmetro				%DMRA ^a	
	A	B	C	D	pexp	exp
EE-C12:0	-10,3450	4,3808	-11,9833	2,9768	0,09%	0,29%
EE-C14:0	-11,0074	4,6790	-13,1112	3,7784	0,27%	0,47%
EE-C16:0	-11,2914	4,1370	-10,9820	-0,6198	0,51%	0,76%

^apexp: desvios calculados em relação aos dados pseudo-experimentais utilizados na regressão; exp: desvios calculados em relação aos dados experimentais validados.

Os baixos valores de desvios obtidos indicam que as correlações são satisfatórias para a maioria das substâncias avaliadas. Os valores máximo e mínimo de %DMRA foram obtidos para os compostos “ME-C16:0” e “ME-C7:0”: 1,14% e 0,12%, respectivamente. Provavelmente, este resultado está atrelado aos intervalos de validade dos parâmetros de Antoine para os compostos supracitados.

O objetivo inicial da proposição das constantes de Wagner seria contornar os limitados intervalos de validade dos parâmetros da Tabela 5.16. Isto porque, segundo Gmehling *et al.* (2012), a combinação de duas correlações de Antoine pode gerar inconsistências, dado que elas podem calcular valores de pressão de vapor diferentes nos seus pontos de interseção. No geral, os parâmetros de Antoine são recomendados quando a temperatura de interesse estiver compreendida entre os seus limites de validade (Tabela 5.16). No entanto, conforme ilustrado no Gráfico 5.19, foram observadas algumas exceções a esta regra. Para alguns compostos (“ME-C9:0”, “ME-C10:0”, “ME-C18:1”, “EE-C6:0”, “EE-C8:0” e “EE-C10:0”), os valores de %DMRA obtidos das correlações de Wagner foram inferiores aos gerados pela equação de Antoine, o que sugere suas aplicações.

Gráfico 5.19 – Distribuição de %DMRA para as correlações propostas neste trabalho.



Embora Duan *et al.* (2016) tenham propostos parâmetros de Wagner para o metil ricinoleato, suas aplicações são limitadas a um intervalo de temperatura restrito (451,58 K – 476,80 K). Diferentemente destes autores, neste trabalho, foram feitos esforços para gerar parâmetros de Wagner acurados e, sobretudo, extrapoláveis para amplos intervalos de temperatura. Caso os comportamentos físicos de P_{vap} dos ésteres de biodiesel obedeam às restrições utilizadas na regressão, espera-se que os parâmetros obtidos sejam válidos para temperaturas reduzidas (T_r) entre $0,5 \leq T_r \leq 1$. Para demonstrar isto, seriam necessários dados experimentais de pressão de vapor ao longo deste intervalo. No entanto, estes valores não foram encontrados na literatura.

Como uma forma alternativa de avaliar a extrapolabilidade das constantes de Wagner propostas, foi adotada a seguinte metodologia, dividida em duas etapas. Na primeira, dados pseudo-experimentais das correlações de Antoine (Tabela 5.16) foram gerados em intervalos restritos de temperatura, conforme apresentado na Tabela 5.19. Estes dados foram utilizados na obtenção de novas correlações de Wagner para os compostos da Tabela 5.18, as quais foram utilizadas para estimar pressões de vapor em intervalos mais amplos de temperatura, nos quais valores experimentais estavam disponíveis. Os baixos valores de desvio obtidos para todos os compostos (Tabela 5.19) são um primeiro indicativo da capacidade da metodologia de regressão para gerar parâmetros extrapoláveis.

Tabela 5.19 – Resultados do teste de extrapolação dos parâmetros (parte 1).

composto	regressão			teste		
	Intervalo de T_r	Nº de dados ^a	%DMRA ^b	Intervalo de T_r	Nº de dados ^c	%DMRA ^d
ME-C6:0	0,55-0,60	62	0,00%	0,51-0,67	32	0,39%
ME-C7:0	0,52-0,53	46	0,00%	0,51-0,54	6	0,15%
ME-C8:0	0,58-0,62	54	0,02%	0,5-0,64	31	0,34%
ME-C9:0	0,52-0,53	51	0,00%	0,5-0,54	6	0,24%
ME-C10:0	0,59-0,64	65	0,00%	0,51-0,68	30	0,57%
ME-C12:0	0,55-0,65	71	0,03%	0,51-0,75	26	0,68%
ME-C14:0	0,65-0,70	70	0,05%	0,61-0,76	26	0,53%
ME-C16:0	0,55-0,68	99	0,09%	0,51-0,79	25	1,56%
ME-C18:0	0,56-0,61	86	0,13%	0,53-0,64	17	1,12%
ME-C18:1	0,58-0,60	53	0,00%	0,57-0,62	14	0,29%
ME-C18:2	0,53-0,54	71	0,01%	0,51-0,57	8	0,40%
ME-C18:3	0,53-0,55	53	0,03%	0,51-0,59	7	0,72%
EE-C6:0	0,57-0,63	75	0,00%	0,51-0,75	16	0,21%
EE-C8:0	0,58-0,63	66	0,01%	0,5-0,69	10	0,35%
EE-C10:0	0,55-0,59	71	0,00%	0,51-0,67	8	0,41%
EE-C12:0	0,54-0,57	74	0,02%	0,52-0,63	7	0,32%

Tabela 5.19 – Resultados do teste de extrapolação dos parâmetros (parte 1). (continua)

composto	regressão			teste		
	Intervalo de T_r	Nº de dados ^a	%DMRA ^b	Intervalo de T_r	Nº de dados ^c	%DMRA ^d
EE-C14:0	0,57-0,60	71	0,03%	0,54-0,62	11	0,42%
EE-C16:0	0,56-0,59	76	0,11%	0,55-0,61	7	0,82%

^a Pseudo-experimentais.

^b Calculados em relação aos dados pseudo-experimentais.

^c Experimentais.

^d Calculados em relação aos dados experimentais.

Na segunda parte, as correlações obtidas na etapa anterior foram utilizadas para estimar valores para a temperatura normal de ebulição dos compostos, as quais foram comparadas com os dados experimentais reportados na Tabela 3.9. Os resultados desta etapa estão apresentados na Tabela 5.20.

Tabela 5.20 – Resultados do teste de extrapolação dos parâmetros (parte 2).

composto	temperatura normal de ebulição ^a			temperatura reduzida ^b	
	exp.	calc.	%DRA	$T_{r,max(reg.)}$	$T_{b,r}$
ME-C6:0	423,30	424,32	0,24%	0,60	0,69
ME-C7:0	445,29	445,77	0,11%	0,53	0,71
ME-C8:0	465,91	466,88	0,21%	0,62	0,72
ME-C9:0	486,75	487,49	0,15%	0,53	0,73
ME-C10:0	498,94	505,30	1,27%	0,64	0,74
ME-C12:0	535,15	541,95	1,27%	0,65	0,75
ME-C14:0	568,15	572,05	0,69%	0,70	0,78
ME-C16:0	595,15	603,28	1,37%	0,68	0,78
ME-C18:0	625,15	631,59	1,03%	0,61	0,80
ME-C18:1	620,65	622,91	0,36%	0,60	0,80
ME-C18:2	619,15	623,43	0,69%	0,54	0,80
ME-C18:3	620,15	619,95	0,03%	0,55	0,80
EE-C6:0	440,38	440,56	0,04%	0,63	0,72
EE-C8:0	479,76	481,64	0,39%	0,63	0,73
EE-C10:0	515,95	519,04	0,60%	0,59	0,75
EE-C12:0	547,48	555,09	1,39%	0,57	0,76
EE-C14:0	581,95	583,78	0,31%	0,60	0,79
EE-C16:0 ^c	-	615,36	-	0,59	-

^a exp.: experimental; calc.: calculado.

^b $T_{r,max(reg.)}$: máximo valor de temperatura reduzida dos dados utilizados na regressão; $T_{b,r}$: temperatura normal de ebulição reduzida, definida como $T_{b,r} = T_b/T_c$.

^c Não foi encontrado o valor experimental. Estimando pelo método EVE, $T_b = 609,25$ K e %DRA = 1,00%.

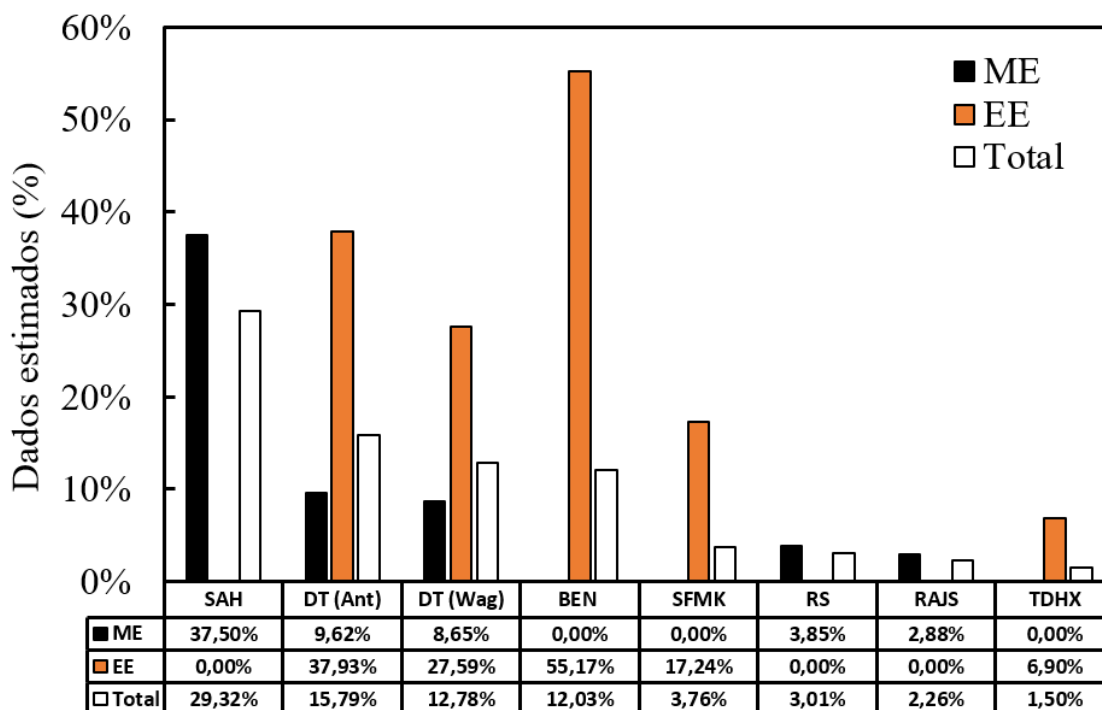
A diferença entre $T_{b,r}$ e $T_{r,max(reg.)}$ revela o grau de extrapolação obtido com este teste. Os baixos valores de desvios obtidos para todos os compostos são um segundo indicativo de que a metodologia de regressão é capaz de gerar parâmetros aplicáveis fora dos limites de

temperatura utilizados na regressão. Apesar destes resultados, não se pode confirmar que as constantes de Wagner obtidas gerarão resultados acurados ao longo de todo o intervalo $0,5 \leq T_r \leq 1$; é mais prudente afirmar que os resultados serão, provavelmente, satisfatórios. Em contrapartida, em virtude das restrições aplicadas nas regressões, pode-se confirmar a consistência das curvas “ $P_{\text{vap}} \text{ vs } T$ ” em toda esta região.

5.2.3 Cálculos de entalpia de vaporização

Os percentuais dos dados de ΔH_v estimados por cada correlação estão ilustrados no Gráfico 5.20. Em decorrência dos seus intervalos de validade ou da indisponibilidade de parâmetros para alguns componentes, nenhuma delas pode ser testada utilizando todos os dados coletados. Estas limitações também justificam a não aplicação das correlações SMM, RV, FOLC, DU e YHZ.

Gráfico 5.20 – Quantidade (%) de dados utilizados nos testes das correlações (ΔH_v).



As performances obtidas nas estimativas estão apresentadas nas Tabelas 5.21.

Tabela 5.21 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas pelas correlações (ΔH_v).

composto	parâmetros ^a							
	DT (Ant)	DT (Wag)	BEN	RS	RAJS	SFMK	TDHX	SAH
ME-C6:0	1,70%	1,33%	-	1,81%	0,28%	-	-	0,35%

Tabela 5.21 – Valores de %DMRA obtidos nas estimativas pelas correlações (ΔH_v). (continua)

composto	parâmetros ^a							
	DT (Ant)	DT (Wag)	BEN	RS	RAJS	SFMK	TDHX	SAH
ME-C7:0	-	0,74%	-	-	-	-	-	-
ME-C8:0	-	-	-	-	-	-	-	0,79%
ME-C10:0	-	-	-	-	-	-	-	0,92%
ME-C13:0	2,51%	-	-	-	-	-	-	-
EE-C6:0	2,55%	2,50%	3,52%	-	-	-	-	-
EE-C8:0	2,26%	2,12%	1,63%	-	-	-	-	-
EE-C10:0	0,80%	0,73%	1,48%	-	-	-	-	-
EE-C12:0	2,21%	2,73%	0,46%	-	-	0,01%	-	-
EE-C14:0	-	6,82%	1,17%	-	-	0,01%	5,56%	-
EE-C16:0	20,06%	17,89%	-	-	-	-	17,23%	-
EE-C18:0	-	-	-	-	-	0,00%	-	-
EE-C18:1	-	-	-	-	-	0,01%	-	-
EE-C18:2	-	-	-	-	-	0,00%	-	-
%DMRA (ME)	2,06%	1,27%	-	1,81%	0,28%	-	-	0,44%
%DMRA (EE)	4,18%	4,33%	2,33%	-	-	0,01%	11,39%	-
%DMRA (Total)	3,06%	2,87%	2,33%	1,81%	0,28%	0,01%	11,39%	0,44%

^aDT (Ant): correlações de Antoine obtidas neste trabalho; DT (Wag): correlações de Wagner obtidas neste trabalho.

Considerando todos os dados, a ordem de acurácia obtida foi: SFMK (0,01%) > RAJS (0,28%) > SAH (0,44%) > RS (1,81%) > BEN (2,33%) > DT (Wag) (2,87%) > DT (Ant) (3,06%) > TDHX (11,39%). Para esta análise, os parâmetros de Wagner propostos foram considerados válidos no intervalo $0,5 \leq T_r \leq 1$. Apesar destes resultados, enfatiza-se que muitos dos dados de entalpia de vaporização utilizados não eram estritamente experimentais; os autores aplicaram a equação de Clausius-Clapeyron para derivá-los a partir de dados de pressão de vapor. Este fato explica o alto nível de exatidão obtido pelos parâmetros SFMK, os quais só puderam ser testados com os dados reportados pelos próprios autores. Para as outras correlações, acredita-se que o teste também não tenha sido efetivo, em virtude da pequena quantidade de dados estimadas por elas, conforme ilustrado no Gráfico 5.20. Desta forma, para a estimativa da propriedade em questão, é mais prudente utilizar os métodos sugeridos na Seção 5.1.6. Para acessar os resultados das estimativas em maiores detalhes, deve-se consultar o Material Suplementar.

5.3 Considerações finais

Nas seções anteriores, foram fornecidas diversas recomendações no que tange às propriedades avaliadas neste trabalho. Para T_b , T_c e P_c deve-se usar valores estimados somente quando dados experimentais (Tabela 3.9) não estiverem disponíveis. Para fatores acêntricos, deve-se optar por utilizar, separadamente, os dados da Tabela 3.9 ou valores estimados. Quando necessário, os métodos da Tabela 5.22 devem ser aplicados.

Tabela 5.22 – Métodos recomendados para estimativas das constantes físicas.

propriedade ^a	éster metílico		éster etílico	
	modelo	%DMRA	modelo	%DMRA
T_b	Stein/Brown (1994)	0,69%	Emami <i>et al.</i> (2009)	0,21%
T_c	Marrero/Gani (2001)	0,72%	Ambrose (1978)	0,46%
P_c	Joback/Reid (1987)	4,99%	Marrero/Pardillo (1999)	3,89%
ω	Constantinou/Gani (1995)	7,86%	Constantinou/Gani (1995)	6,62%

^a T_b : temperatura normal de ebulição; T_c : temperatura crítica; P_c : pressão crítica; ω : fator acêntrico.

Para estimativas de pressão de vapor, recomenda-se a utilização das correlações propostas neste trabalho. Com poucas exceções, as correlações de Antoine devem ser aplicadas sempre que seus limites de aplicação englobarem a temperatura de interesse. Em outros casos, se a temperatura reduzida estiver entre 0,5 e 1,0, devem ser utilizadas as correlações de Wagner. Em caso de temperaturas inferiores ou na ausência de parâmetros para estas correlações, recomenda-se o método de Wang *et al.* (2015), que gerou um desvio (%DMRA) de 6,18% considerando todo o banco de dados. Caso este não possa ser aplicado, o que ocorre para ésteres contendo hidroxila em suas estruturas, sugere-se o método de Moller *et al.* (2008), para o qual o valor de %DMRA global foi de 10,09%. Para cálculos de ΔH_v , os modelos foram analisados em diferentes cenários, sendo as recomendações sintetizadas na Tabela 5.23.

Tabela 5.23 – Métodos recomendados para estimativa de entalpia de vaporização.

Condição operacional	éster metílico		éster etílico	
	modelo	%DMRA	modelo	%DMRA
$T = 298,15$	Marrero/Gani (2001)	1,37%	Constantinou/Gani (1994)	2,08%
$T \neq 298,15$ K	Benkouider <i>et al.</i> (2014)	0,65%	Morgan/Kobayashi (1994)	3,34%

6. CONCLUSÕES

De forma geral, pode-se sintetizar as principais contribuições deste trabalho conforme segue:

- Foram identificados, dentre uma grande variedade de modelos disponíveis, aqueles mais adequados para estimar propriedades de ésteres metílicos e etílicos ocorrentes em biodiesel, a saber: temperatura normal de ebulição (T_b), temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c), fator acêntrico (ω), pressão de vapor (P_{vap}) e entalpia de vaporização (ΔH_v). Para a recomendação dos modelos, foi aplicada uma metodologia baseada em dois critérios principais: níveis de exatidão e consistência dos perfis obtidos para cada propriedade.
- Foram desenvolvidas correlações de Antoine e de Wagner para cálculos de pressões de vapor de vários dos compostos estudados, as quais, na maioria dos casos, se mostraram mais exatas em comparação com outras reportadas na literatura. Especificamente para as correlações de Wagner, foram propostas duas sutis modificações na metodologia de regressão sugerida por McGarry (1983). Com base nos resultados, pode-se afirmar que os parâmetros podem ser extrapolados com segurança ao longo de amplos intervalos de temperatura.
- Foi desenvolvida uma ferramenta computacional (OCTOPUS) a ser utilizada para estimativas de propriedades físicas e químicas de compostos orgânicos moleculares e de líquidos iônicos. Frente aos *softwares* comerciais para fins similares, as principais vantagens desta ferramenta são: 1) distribuição gratuita; 2) engloba uma maior variedade de modelos termodinâmicos, inclusive alguns recentemente publicados na literatura; 3) pode ser facilmente integrada com os recursos do Excel[®] para manipulação de dados e análise de resultados. Entre as desvantagens, destaca-se a fragmentação manual dos compostos para utilização dos métodos de Contribuição de Grupos.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver um modelo para cálculos de pressão de vapor dos ésteres que não contêm parâmetros das correlações de Antoine e de Wagner. Para tal, pode-se avaliar uma abordagem baseada no Princípio dos Estados Correspondentes que utilize fluidos de referência. Outra alternativa seria revisar os parâmetros da equação de Ambrose e Walton (1989) utilizando dados de ésteres de biodiesel. Somente em última instância deverá ser analisada a abordagem de Contribuição de Grupos.
- Aplicar a ferramenta OCTOPUS para avaliar as estimativas de outras propriedades relevantes de ésteres de ácidos graxos (p. ex., viscosidade, capacidade calorífica, tensão superficial, condutividade térmica). Caso os métodos disponíveis não sejam satisfatórios para fins de simulação de processos, novos modelos deverão ser propostos. Após isto, pode-se aplicar as propriedades dos ésteres em regras de mistura, de forma a obter as propriedades para diferentes biodieseis. Em seguida, sugere-se proceder de forma análoga para triglicerídeos e, posteriormente, óleos. Assim, pode-se simular toda a cadeia de produção do biodiesel e avaliar a possibilidade de baratear o combustível em questão.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, R. et al. Uncovering the realities of simulation. **CEP Magazine**, p. 42–52, 2001.

AMBROSE, D. Correlation and Estimation of Vapour-Liquid Critical Properties. I. Critical Temperatures of Organic Compounds. National Physical Laboratory, **Teddington: NPL Rep. Chem.**, 92, 1978.

AMBROSE, D. Correlation and Estimation of Vapour-Liquid Critical Properties. II. Critical Pressures and Volumes of Organic Compounds. National Physical Laboratory, **Teddington: NPL Rep. Chem.**, 98, 1979.

AMBROSE, D. et al. The ebulliometric method of vapour-pressure measurement: vapour pressures of benzene, hexafluorobenzene, and naphthalene. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 22, p. 589–605, 1990.

AMBROSE, D.; COUNSELL, J. .; HICKS, C. . The correlation and estimation of vapour pressures II. A new procedure for estimation and extrapolation. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 10, n. 8, p. 771–778, ago. 1978.

AMBROSE, D.; GHIASSE, N. B. Vapour pressure, critical temperature, and critical pressure of acetic anhydride. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 19, p. 911–913, 1987.

AMBROSE, D.; GHIASSE, N. B. Vapour pressures, critical temperatures, and critical pressures of 2-chloro-1,1,2-trifluoroethyl difluoromethyl ether (enflurane) and of 1-chloro-2,2,2-trifluoroethyl difluoromethyl ether (isoflurane). **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 20, p. 765–766, 1988.

AMBROSE, D.; GHIASSE, N. B. Vapour pressures, critical temperatures, and critical pressures of benzyl alcohol, octan-2-ol, and 2-ethylhexan-1-ol. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 22, p. 307–311, 1990.

AMBROSE, D.; GHIASSEE, N. B. Vapour pressures and critical temperatures and critical pressures of some alkanolic acids: C1 to C10. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 19, p. 505–519, 1987a.

AMBROSE, D.; GHIASSEE, N. B. Vapour pressures and critical temperatures and critical pressures of C5 and C6 cyclic alcohols and ketones. **The Journal of Chemical**

Thermodynamics, v. 19, p. 903–909, 1987b.

AMBROSE, D.; GHIASSEE, N. B. Vapor pressure and critical temperature and critical pressure of 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 20, p. 1231–1232, 1988.

AMBROSE, D.; GHIASSEE, N. B.; TUCKERMAN, R. Vapour pressure and critical temperature and critical pressure of 4-methylpentan-2-one. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 20, p. 767–768, 1988.

AMBROSE, D.; WALTON, J. Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols. **Pure & Applied Chemistry**, v. 61, n. 8, p. 1395–1403, 1989.

AN, H. et al. Detailed physical properties prediction of pure methyl esters for biodiesel combustion modeling. **Applied Energy**, v. 102, p. 647–656, 2013.

ANAND, K.; SHARMA, R. P.; MEHTA, P. S. A comprehensive approach for estimating thermo-physical properties of biodiesel fuels. **Applied Thermal Engineering**, v. 31, p. 235–242, 2011.

ANTOINE, C. Thermodynamique, Tensions des Vapeurs: Nouvelle Relation entre les Tensions et les Temperatures. **Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences**, v. 107, p. 681-684-837, 1888.

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

BASAŘOVÁ, P.; SVOBODA, V. Prediction of the enthalpy of vaporization by the group contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 105, p. 27–47, 1995.

BENKOUIDER, A. M. et al. Estimation of the enthalpy of vaporization of organic components as a function of temperature using a new group contribution method. **Journal of Molecular Liquids**, v. 194, p. 48–56, 2014.

BENZIANE, M. et al. Experimental Vapor Pressures of Five Saturated Fatty Acid Ethyl Ester (FAEE) Components of Biodiesel. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 4736–4740, 2011.

CACHADIÑA, I.; MULERO, A. New corresponding states model for the estimation of the vaporization enthalpy of fluids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 287, p. 33–38, 2009.

CARLSON, E. C. Don't Gamble With Physical Properties for Simulations. **Chemical Engineering Process**, v. 92, n. 10, p. 35–46, 1996.

CARMO, F. R. do et al. Evaluation of Optimal Methods for Critical Properties and Acentric Factor of Biodiesel Compounds with Their Application on Soave-Redlich-Kwong and Peng-Robinson Equations of State. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, p. 3358–3381, 2015.

CARRUTH, G. F.; KOBAYASHI, R. Extension to Low Reduced Temperatures of Three-Parameter Corresponding States: Vapor Pressures, Enthalpies and Entropies of Vaporization, and Liquid Fugacity Coefficients. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 11, n. 4, p. 509–517, 1972.

CERIANI, R.; GANI, R.; LIU, Y. A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. **Fluid Phase Equilibria**, v. 337, p. 53–59, jan. 2013.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 215, p. 227–236, fev. 2004.

CHEN, D. H.; DINIVAH, M. V.; JENG, C.-Y. New Acentric Factor Correlation Based on the Antoine Equation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 241–244, 1993.

CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. **AIChE Journal**, v. 40, n. 10, p. 1697–1710, out. 1994.

CONSTANTINOU, L.; GANI, R.; O'CONNELL, J. P. Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 103, p. 11–22, 1995.

CORDES, W.; RAREY, J. A new method for the estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds. **Fluid Phase Equilibria**, v. 201, p. 409–433, 2002.

CUNICO, L. P.; CERIANI, R.; GUIRARDELLO, R. Estimation of Physical Properties of Vegetable Oils and Biodiesel using Group Contribution Methods. **Chemical Engineering**

Transactions, v. 32, p. 535–540, 2013.

DALMAZZONE, D.; SALMON, A.; GUELLA, S. A second order group contribution method for the prediction of critical temperatures and enthalpies of vaporization of organic compounds. **Fluid Phase Equilibria**, v. 242, p. 29–42, 2006.

DAUBERT, T. E.; BARTAKOVITS, R. Prediction of Critical Temperature and Pressure of Organic Compounds by Group Contribution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 28, n. 5, p. 638–641, 1989.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 14–34, 2009.

DEMIRBAS, A. H.; DEMIRBAS, I. Importance of rural bioenergy for developing countries. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 2386–2398, 2007.

DÍAZ, O. C. et al. **Modeling the Vapor Pressure of Biodiesel Fuels**. Proceedings of the International Conference of Chemical Engineering and Technology. Tokyo, Japan, May 29-31: 2012

DORTMUND DATA BANK. **DDBST GmbH**: Oldenburg, Germany. Disponível em: <www.ddbst.com>. Acesso em: 02 de janeiro de 2018.

DUAN, Y. et al. Measurements and Correlations of Density, Viscosity, and Vapor Pressure for Methyl Ricinoleate. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 61, p. 766–771, 2016.

EDALAT, M.; BOZAR-JOMEHRI, R. B.; MANSOORI, G. A. Generalized equation predicts vapor pressure of hydrocarbons. **Oil & Gas Journal**, v. 91, n. 5, p. 39–40, 1993.

EDMISTER, W. C. Compressibility factors and equations of state. **Petroleum Refiner**, v. 37, n. 4, p. 173–179, 1958.

EMAMI, F. S.; VAHID, A.; RICHARD ELLIOTT, J. Finitely limited group contribution correlations for boiling temperatures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 41, n. 4, p. 530–537, 2009.

ERICKSEN, D. et al. Use of the DIPPR database for Development of QSPR Correlations: Normal Boiling Point. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 47, n. 5, p. 1293–1302,

2002.

ESCOBAR, J. C. et al. Biofuels: Environment, technology and food security. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1275–1287, 2009.

EVANGELISTA, N. S.; DO CARMO, F. R.; DE SANT'ANA, H. B. Estimation of Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of Biodiesel-Related Fatty Acid Alkyl Esters. Part 1. Evaluation of Group Contribution and Corresponding States Methods. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 8, p. 2298–2309, 2017a.

EVANGELISTA, N. S.; DO CARMO, F. R.; DE SANT'ANA, H. B. Estimation of Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of Biodiesel-Related Fatty Acid Alkyl Esters. Part 2. New Parameters for Classic Vapor Pressure Correlations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, p. 8349–8357, 2017b.

FEDORS, R. F. A Relationship between Chemical Structure and the Critical Temperature. **Chemical Engineering Communications**, v. 16, p. 149–151, 1982.

FISH, L. W.; LIELMEZS, J. General Method for Predicting the Latent Heat of Vaporization. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 14, n. 3, p. 248–256, 1975.

FORERO, L. G. A.; VELÁSQUEZ, J. A. J. Wagner liquid-vapour pressure equation constants from a simple methodology. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, p. 1235–1251, 2011.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.

FREITAS, S. V. D. et al. Measurement and Prediction of Biodiesel Volatility. **Energy & Fuels**, v. 26, p. 3048–3053, 17 maio 2012.

FRUTIGER, J. et al. A Comprehensive Methodology for Development, Parameter Estimation, and Uncertainty Analysis of Group Contribution Based Property Models-An Application to the Heat of Combustion. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 61, p. 602–613, 2016.

GARCÍA, M. et al. Comparison of Methods for Estimating Critical Properties of Alkyl Esters and Its Mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, p. 208–218, 2012.

GARCÍA, M. et al. Reply to Comment on “Comparison of Methods for Estimating Critical Properties of Alkyl Esters and Its Mixtures”. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 2689–2694, 2013.

GEORGOGIANNI, K. G. et al. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 671–676, 2009.

GERPEN, J. VAN. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097–1107, 2005.

GHASEMITABAR, H.; MOVAGHARNEJAD, K. Estimation of the normal boiling point of organic compounds via a new group contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 411, p. 13–23, 2016.

GMEHLING, J. et al. **Chemical Thermodynamics for Process Simulation**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.

GÓMEZ-NIETO, M.; THODOS, G. A New Vapor Pressure Equation and its Application to Normal Alkanes. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 16, n. 2, p. 254–259, 1977.

GÓMEZ-NIETO, M.; THODOS, G. Generalized Vapor Pressure Equation for Nonpolar Substances. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 17, n. 1, p. 45–51, 1978.

GOODMAN, J. Computer Software Review: Reaxys. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 49, n. 12, p. 2897–2898, 2009.

GOODRUM, J. W. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. **Biomass and Bioenergy**, v. 22, p. 205–211, 2002.

GRABOSKI, M. S.; MCCORMICK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 24, p. 125–164, 1998.

HAN, B.; PENG, D.-Y. A Group-Contribution Correlation for Predicting the Acentric Factors of Organic Compounds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 71, p. 332–334, 1993.

HANSEN, H. K. et al. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision

and Extension. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 10, p. 2352–2355, 1991.

HEMPTINNE, J.-C. de et al. **Select Thermodynamic Models for Process Simulation: A Practical Guide Using a Three Steps Methodology**. Paris: Editions Technip, 2012.

INTERNATIONAL ENERGY OUTLOOK 2017. **U.S. Energy Information and Administration**. Disponível em: <www.eia.gov>. Acesso em 06 de fevereiro de 2018.

JALOWKA, J. W.; DAUBERT, T. E. Group Contribution Method to Predict Critical Temperature and Pressure of Hydrocarbons. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 25, n. 1, p. 139–142, 1986.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions. **Chemical Engineering Communications**, v. 57, p. 233–243, 1987.

KAWENTAR, W. A.; BUDIMAN, A. Synthesis of biodiesel from second-used cooking oil. **Energy Procedia**, v. 32, p. 190–199, 2013.

KEHIAIAN, H. V. Group contribution methods for liquid mixtures: a critical review. **Fluid Phase Equilibria**, v. 13, p. 243–252, 1983.

KLINCEWICZ, K. M. **Prediction of critical temperatures, pressures, and volumes of organic compounds from molecular structure**. [s.l.] Massachusetts Institute of Technology, 1982.

KLINCEWICZ, K. M.; REID, R. C. Estimation of Critical Properties with Group Contribution Methods. **AIChE Journal**, v. 30, n. 1, p. 137–142, jan. 1984.

KLUPPEL, M.; SCHULZ, S.; ULBIG, P. UNIVAP - A Group Contribution Method for the Prediction of Enthalpies of Vaporization of Pure Substances. **Fluid Phase Equilibria**, v. 102, p. 1–15, 1994.

KNOTHE, G. et al. **The Biodiesel Handbook**. 1st. ed. Champaign: AOCS Press, 2005.

KOLSKÁ, Z.; RŮŽIČKA, V.; GANI, R. Estimation of the Enthalpy of Vaporization and the Entropy of Vaporization for Pure Organic Compounds at 298.15 K and at Normal Boiling Temperature by a Group Contribution Method. **Industrial & Engineering Chemistry**

Research, v. 44, p. 8436–8454, 2005.

KROP, H. B. et al. Determination of Environmentally Relevant Physical-Chemical Properties of Some Fatty Acid Esters. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 3, p. 309–315, 1997.

LANGMUIR, I. **The distribution and Orientation of molecules**, 3. ed., Colloid Symposium Monograph, The Chemical Catalog Co., New York, 1925.

LEE, B. I.; KESLER, M. G. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. **AIChE Journal**, v. 21, n. 3, p. 510–527, 1975.

LI, J.; XIA, L.; XIANG, S. A new method based on elements and chemical bonds for organic compounds critical properties estimation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 417, p. 1–6, 2016.

LYDERSEN, A. L. **Estimation of Critical Properties of Organic Compounds by the Method of Group Contributions**. University of Wisconsin, 1955.

MARRERO-MOREJÓN, J.; PARDILLO-FONTDEVILA, E. Estimation of Pure Compound Properties Using Group-Interaction Contributions. **AIChE Journal**, v. 45, n. 3, p. 615–621, 1999.

MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. **Fluid Phase Equilibria**, v. 183–184, p. 183–208, 2001.

MCGARRY, J. Correlation and Prediction of the Vapor Pressures of Pure Liquids over Large Pressure Ranges. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 22, p. 313–322, 1983.

MILLER, D. G. Graphical Methods for Determining a Nonlinear Constant in Vapor Pressure Equations. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 2, n. 1, p. 68–73, 1963.

MILLER, D. G. Estimating vapor pressures - a comparison of equations. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 56, n. 3, p. 46–57, 1964.

MOLLER, B.; RAREY, J.; RAMJUGERNATH, D. Estimation of the vapour pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 143, p. 52–63, 2008.

MORGAN, D. L. Use of transformed correlations to help screen and populate properties within databanks. **Fluid Phase Equilibria**, v. 256, p. 54–61, 2007.

MORGAN, D. L.; KOBAYASHI, R. Extension of Pitzer CSP models for vapor pressures and heats of vaporization to long-chain hydrocarbons. **Fluid Phase Equilibria**, v. 94, p. 51–87, 1994.

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

NANNOOLAL, Y. **Development and Critical Evaluation of Group Contribution Methods for the Estimation of Critical Properties, Liquid Vapour Pressure and Liquid Viscosity of Organic Compounds**. University of Kwazulu-Natal, 2006.

NANNOOLAL, Y.; RAREY, J.; RAMJUGERNATH, D. Estimation of pure component properties Part 2. Estimation of critical property data by group contribution. **Fluid Phase Equilibria**, v. 252, p. 1–27, 2007.

NANNOOLAL, Y.; RAREY, J.; RAMJUGERNATH, D. Estimation of pure component properties Part 3. Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 269, p. 117–133, 2008.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. **Computer Journal**, v. 7, p. 308–313, 1964.

NIKITIN, E. D.; POPOV, A. P. Vapor-liquid critical point measurements of fifteen compounds by the pulse-heating method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 380, p. 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**, v. 153, p. 634–639, 2015.

NIKITIN, E. D.; POPOV, A. P. Vapor-liquid critical properties of components of biodiesel. 2. Ethyl esters of n-alkanoic acids. **Fuel**, v. 166, p. 502–508, 2016a.

NIKITIN, E. D.; POPOV, A. P. Vapour-liquid critical properties of components of biodiesel. 3. Methyl esters of linoleic, linolenic, and erucic acids. **Fuel**, v. 176, p. 130–134, 2016b.

OLIVEIRA, M. B.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Modeling of Biodiesel Multicomponent Systems with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 1419–1427, 2010.

PANKOW, J. F.; ASHER, W. E. SIMPOL.1: a simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 8, p. 2773–2796, 2008.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineer's handbook**. 7th. ed. USA: The McGraw-Hill Companies, 1997.

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

PITZER, K. S. et al. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 13, p. 3433–3433, 1955.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNEL, J. P. **The Properties of Gases And Liquids**. 5th. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

QUEIMADA, A. J. et al. A new Corresponding States model for the estimation of thermophysical properties of long chain n-alkanes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 212, p. 303–314, 2003.

RACKETT, H. G. Equation of State for Saturated Liquids. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 15, n. 4, p. 514–517, 1970.

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

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**. 4th. ed. New York: McGraw-Hill, 1987.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. **The Properties of Gases and Liquids**. 3rd. ed. New York: McGraw-Hill, 1977.

RIEDEL, L. Ein neues Verfahren zur Abschätzung unbekannter kritischer Drucke von

organischen Verbindungen. **Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie**, v. 53, n. 4, p. 222–228, 1949.

RIEDEL, L. Kritischer Koeffizient, Dichte des gesättigten Dampfes und Verdampfungswärme. Untersuchungen über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 26, p. 679–683, 1954.

ROSE, A. et al. Automatic Computation of Antoine Equation Constants. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 49, n. 1, p. 104–109, 1957.

ROSE, A.; SCHRODT, V. N. Vapor-Liquid Equilibria for the Methyl Oleate and Methyl Stearate Binary System. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 9, n. 1, p. 12–16, 1964.

ROSE, A.; SUPINA, W. R. Vapor Pressure and Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methyl Esters of the Common Saturated Normal Fatty Acids. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 6, n. 2, p. 173–179, 1961.

RUDKIN, J. Equation predicts vapor pressures. **Chemical Engineering**, April 17, p. 202–203, 1961.

SAHRAOUI, L. et al. Experimental vapor pressures (from 1 Pa to 100 kPa) of six saturated Fatty Acid Methyl Esters (FAMES): Methyl hexanoate, methyl octanoate, methyl decanoate, methyl dodecanoate, methyl tetradecanoate and methyl hexadecanoate. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 102, p. 270–275, 2016.

SALES-CRUZ, M. et al. 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**, p. 1–6, 2010.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. 4th. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

SAXENA, P.; PATEL, J.; JOSHIPURA, M. H. Comparison of various methods for the estimation of vapor pressure of fatty acid methyl and ethyl esters (FAAE's). **Fuel**, v. 182, p. 842–849, 2016.

SCOTT, T. A.; MACMILLAN, D.; MELVIN, E. H. Vapor Pressures and Distillation of Methyl Esters of Some Fatty Acids. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 44, n. 1, p. 172–175,

1952.

SHOUZHI, Y.; YUANYUAN, J.; PEISHENG, M. **Estimation of Acentric Factor of Organic Compounds with Corresponding States Group Contribution Method** *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2005.

SILVA, L. Y. A. et al. Determination of the vapor pressure of ethyl esters by Differential Scanning Calorimetry. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, p. 943–947, 2011.

SIVARAMAN, A.; MAGEE, J. W.; KOBAYASHI, R. Generalized Correlation of Latent Heats of Vaporization of Coal Liquid Model Compounds between Their Freezing Points and Critical Points. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 23, p. 97–100, 1984.

SOAVE, G. S. A Noncubic Equation of State for the Treatment of Hydrocarbon Fluids at Reservoir Conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 11, p. 3981–3994, 1995.

SOMAYAJULU, G. R. Estimation Procedures for Critical Constants. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 34, n. 1, p. 106–120, 1989.

STEIN, S. E.; BROWN, R. L. Estimation of Normal Boiling Points from Group Contributions. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 34, p. 581–587, 1994.

TANG, G. et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary system of ethyl myristate+ethyl palmitate at 0.5, 1.0 and 1.5 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 347, p. 8–14, 2013.

THE NAG FORTRAN LIBRARY. **The Numerical Algorithms Group (NAG)**: Oxford, United Kingdom. Disponível em: <www.nag.com>. Acesso em 02 de janeiro de 2018.

THODOS, G. On the Reduced Frost-Kalkwarf Vapor Pressure Equation. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 2, n. 1, p. 78–80, 1963.

TU, C.-H. Group-contribution method for the estimation of vapor pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 99, p. 105–120, 1994.

TU, C.-H. Group-Contribution Estimation of Critical Temperature with Only Chemical Structure. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 22, p. 3515–3520, 1995.

TU, C.-H.; LIU, C.-P. Group-contribution estimation of the enthalpy of vaporization of organic

compounds. **Fluid Phase Equilibria**, v. 121, p. 45–65, 1996.

ULBIG, P.; KLÜPPEL, M.; SCHULZ, S. Extension of the UNIVAP group contribution method: enthalpies of vaporization of special alcohols in the temperature range from 313 to 358 K. **Thermochimica Acta**, v. 271, p. 9–21, 1996.

VETERE, A. The Riedel Equation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 11, p. 2487–2492, 1991.

WAGNER, W. New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations. **Cryogenics**, v. 13, p. 470–482, 1973.

WALLEK, T. et al. Estimation of Pure-Component Properties of Biodiesel-Related Components: Fatty Acid Methyl Esters, Fatty Acids, and Triglycerides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 16966–16978, 2013.

WANG, T.-Y. et al. Predicting the vapor pressure of fatty acid esters in biodiesel by group contribution method. **Fuel Processing Technology**, v. 131, p. 223–229, 2015.

WARING, W. Form of a Wide-Range Vapor Pressure Equation. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 46, p. 762–763, 1954.

WATSON, K. M. Thermodynamics of the Liquid State. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 35, n. 4, p. 398–406, 1943.

WEN, X.; QIANG, Y. A New Group Contribution Method for Estimating Critical Properties of Organic Compounds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 26, p. 6245–6250, 2001.

WILSON, G. M.; JASPERSON, L. V. Critical Constants T_c , P_c , Estimation Based on Zero, First and Second Order Methods. **AIChE Spring Meeting**, New Orleans, 1996.

WINDHOLZ, M.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineering Handbook**. 6th. ed. New York: McGraw-Hill Inc., 1984.

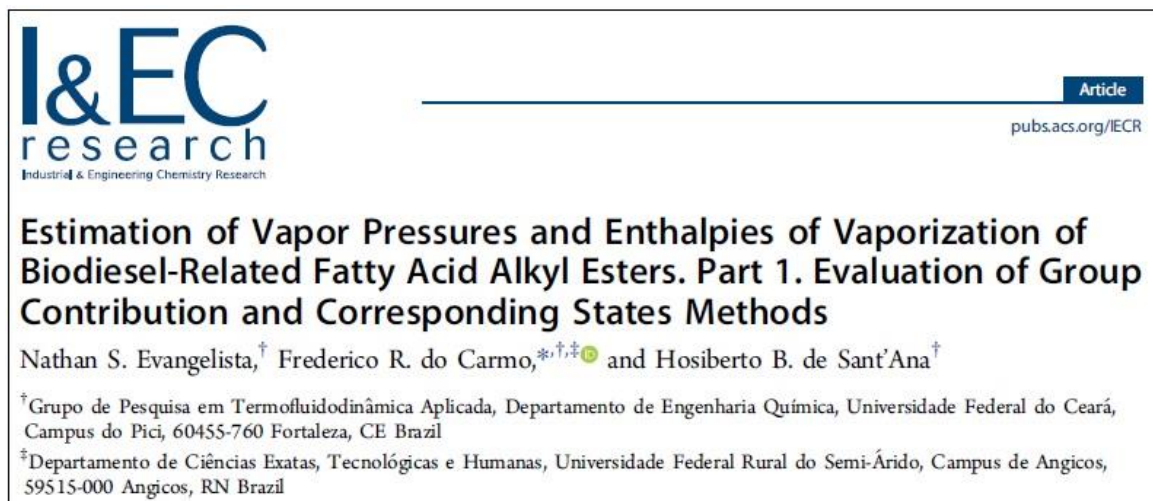
WU, H. S.; SANDLER, S. I. Use of ab Initio Quantum Mechanics Calculations in Group Contribution Methods. 1. Theory and the Basis for Group Identifications. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 5, p. 881–889, 1991.

YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. **Fuel**, v. 84, p. 943–950, 2005.

ZHAO, Y. H.; ABRAHAM, M. H.; ZISSIMOS, A. M. Fast Calculation of van der Waals Volume as a Sum of Stomic and Bond Contributions and Its application to Drug compounds. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 68, n. 19, p. 7368–7373, 2003.

APÊNDICE A: PUBLICAÇÕES

Alguns dos resultados deste trabalho foram publicados na literatura. Os resultados relativos à avaliação dos métodos preditivos para pressão de vapor e entalpia de vaporização foram publicados no periódico *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2017, v. 56, p. 2298-2309).



I&EC
research
Industrial & Engineering Chemistry Research

Article
pubs.acs.org/IECR

Estimation of Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of Biodiesel-Related Fatty Acid Alkyl Esters. Part 1. Evaluation of Group Contribution and Corresponding States Methods

Nathan S. Evangelista,[†] Frederico R. do Carmo,^{*,†,‡,Ⓞ} and Hosiberto B. de Sant'Ana[†]

[†]Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, 60455-760 Fortaleza, CE Brazil

[‡]Departamento de Ciências Exatas, Tecnológicas e Humanas, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Campus de Angicos, 59515-000 Angicos, RN Brazil

Os resultados relativos às novas correlações de pressão de vapor também foram publicados na revista *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2017, v. 56, p. 8349-8357).



I&EC
research
Industrial & Engineering Chemistry Research

Article
pubs.acs.org/IECR

Estimation of Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of Biodiesel-Related Fatty Acid Alkyl Esters. Part 2. New Parameters for Classic Vapor Pressure Correlations

Nathan S. Evangelista,[†] Frederico R. do Carmo,^{*,†,‡,Ⓞ} and Hosiberto B. de Sant'Ana[†]

[†]Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, 60455-760 Fortaleza, Ceará, Brazil

[‡]Departamento de Ciências Exatas, Tecnológicas e Humanas, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Campus de Angicos, 59515-000 Angicos, Rio Grande do Norte, Brazil

A primeira versão da ferramenta OCTOPUS foi apresentada no XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química (Fortaleza-CE, 2016).



**XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química**
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



**ENBEQ
2016**
XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

**OCTOPUS: UMA NOVA FERRAMENTA COMPUTACIONAL
PARA ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES FÍSICAS E
QUÍMICAS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS MOLECULARES**

N. S. Evangelista¹, F.R do Carmo² e H.B de Sant' Ana¹

¹Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química
² Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Ciências Exatas, Tecnológicas e Humanas

A versão atualizada desta ferramenta foi apresentada no IX Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (Porto Alegre-RS, 2017).



**IX Congresso Brasileiro
de Termodinâmica Aplicada
e V Escola de Termodinâmica**

**A NEW VERSION OF OCTOPUS: INCLUSION OF METHODS FOR
THE PREDICTION OF IONIC LIQUIDS PROPERTIES**

F. R. do Carmo^{1*}, N. S. Evangelista²

¹ Departamento de Ciências Exatas, Tecnológicas e Humanas, Universidade Federal Rural do Semi-Árido,
Angicos, RN, Brasil.
² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil
*Autor para correspondencia: frederico.ribeiro.c@gmail.com

Nesta ocasião, recebemos um prêmio de destaque entre os trabalhos apresentados na categoria pôster.



IX Congresso Brasileiro
de Termodinâmica Aplicada
e V Escola de Termodinâmica

Porto Alegre-RS
23 a 27 de Outubro de 2017

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho intitulado "A NEW VERSION OF OCTOPUS: INCLUSION OF METHODS FOR THE PREDICTION OF IONIC LIQUIDS PROPERTIES" apresentado pelo aluno Nathan Sombra foi premiado como DESTAQUE das sessões de pôsteres do IX Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, realizado em Porto Alegre de 23 a 27 de outubro de 2017.


Profa. Paula Bettio Staudt
Presidente do Comitê Local
CBTermo 2017


Prof. Rafael de Pelegrini Soares
Presidente
CBTermo 2017


Prof. André Rodrigues Muniz
Presidente do Comitê Científico
CBTermo 2017