



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

**FREDERICO RIBEIRO DO CARMO**

**DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES DO BIODIESEL UTILIZANDO MODELOS  
PREDITIVOS**

**FORTALEZA**

**2014**

**FREDERICO RIBEIRO DO CARMO**

**DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES DE BIODIESEL UTILIZANDO MODELOS  
PREDITIVOS**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Engenharia Química do Departamento de 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. Fabiano André Narciso Fernandes

**FORTALEZA**

**2014**

FREDERICO RIBEIRO DO CARMO

DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES DE BIODIESEL UTILIZANDO MODELOS  
PREDITIVOS

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Engenharia Química do Departamento de 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. Fabiano André Narciso Fernandes

Aprovado em: 25/07/2014.

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. Sebastião Mardônio P. de Lucena  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque (Membro externo)  
Instituto Federal de Tecnologia do Ceará (IFCE)

---

Profa. Dra. Rita Karolinny Chaves de Lima (Membro externo)  
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

Ao meu pai e minha amada Natasha.

## AGRADECIMENTOS

Meu eterno agradecimento ao meu pai, que desde meus primeiros passos sempre me guiou com serenidade e sabedoria. Serei eternamente grato por todo o esforço que fez para me dar a melhor educação. Muitas vezes até abdicando dos próprios sonhos. Sem o senhor, chegar até aqui jamais seria realidade.

A ciência não exige apenas de nós, mas também exige muito das pessoas que nos cercam, por isso, serei eternamente grato à minha companheira e futura esposa Natasha. Obrigado pela compreensão, amor e carinho durante o desenvolvimento desse projeto e em muitos momentos da minha vida. Por causa de você que consegui ter força e paciência durante esses últimos dois meses de muito trabalho e pouco descanso.

Ao meu grande amigo, professor Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana, que desde o primeiro semestre da graduação acreditou em mim. Seus conselhos sobre ciência e vida sempre serão lembrados. Muito obrigado por todos os ensinamentos.

Ao professor Dr. Fabiano André Narciso Fernandes, que mesmo sendo o último a saber dos meus projetos, sempre apoiou e incentivou com sugestões engrandecedoras.

Ao professor Dr. Samuel Marques Jorge Cartaxo, que na graduação me guiou no aprendizado da programação. Ciência essa que me engrandeceu muito como pesquisador e termodinâmico.

Ao professor Dr. Sebastião Mardônio Pereira Lucena, pelas ótimas sugestões dadas durante a minha qualificação.

À professora Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo, por sua solicitude no processo de agendamento da minha defesa e durante todo o processo burocrático do meu doutorado. Sem a ajuda da senhora as coisas seriam bem mais complicadas. Muito obrigado.

Ao meu parceiro de laboratório e amigo Nathan. As manhãs, tardes e noites de debates científico com muito humor me ajudaram bastante a manter a serenidade durante o desenvolvimento desta tese. Muito obrigado, meu amigo.

Ao senhor Luiz e demais funcionários e professores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará que ajudaram de forma direta e indireta a realização deste sonho.

*“A maior riqueza está dentro da cabeça”*

Professor Expedito José de Sá Parente (1940-2011)

Inventor do biodiesel e ex-professor da UFC

## RESUMO

Dados experimentais de algumas propriedades de componentes do biodiesel não podem ser obtidos experimentalmente ou são escassos. Com isso, a utilização de métodos preditivos torna-se fundamental para o cálculo de propriedades físicas e termodinâmicas de ésteres que compõem o biodiesel. Neste trabalho, foram avaliados métodos para o cálculo de propriedades críticas e do fator acêntrico através do cálculo da densidade utilizando a equação de Rackett-Soave. Métodos para o cálculo da temperatura normal de fusão e temperatura normal de ebulição também foram avaliados. Os métodos avaliados para a temperatura normal de fusão não apresentaram bons resultados, com isso correlações para esta propriedade foram propostas. Três versões do método GCVOL foram avaliadas, juntamente com a equação de Rackett-Soave, para o cálculo da densidade de biodiesel. As quatro equações apresentaram-se satisfatórias. Porém, a equação de Rackett-Soave foi a única que apresentou comportamento fisicamente consistente para a densidade a altas temperaturas. A partir disso, a equação de Rackett-Soave foi estendida para altas pressões. Dois modelos baseados no princípio dos estados correspondentes (Carmo1F e Carmo2F) foram propostos para a predição de viscosidade de ésteres e biodiesel. O modelo de Ceriani também foi avaliado. Os modelos Carmo1F e Carmo2F apresentaram bons resultados para a viscosidade de biodiesel. No entanto, para ésteres o modelo de Carmo1F não apresentou bons resultado e por isso não deve ser utilizado para esse tipo de composto. O modelo de Carmo2F apresentou bons resultados apenas para ésteres saturados. O modelo de Ceriani apresentou bons resultados para ésteres, mas resultados piores que os modelos de Carmo1F e Carmo2F foram encontrados para biodiesel. Além disso, quatro métodos de contribuição de grupos para o coeficiente de atividade foram avaliados para sistemas de equilíbrio líquido-líquido contendo biodiesel + glicerol + álcool (metanol ou etanol). Os métodos que apresentaram as melhores predições foram o UNIFAC-Dortmund e ASOG. Por isso, eles são os métodos indicados para a simulação de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel.

**Palavras-chave:** Biodiesel. Densidade. Viscosidade. Equilíbrio Líquido-Líquido. Métodos de Contribuição de Grupos.

## ABSTRACT

Experimental data for some properties of biodiesel components cannot be obtained or are scarce. Therefore predictive methods are fundamental tools for calculating physical and thermodynamic properties of esters in biodiesel. In this work, methods for critical properties and acentric factor were evaluated by the Rackett-Soave for density calculations. Methods for freezing temperature and boiling temperature have also been evaluated. Freezing temperature methods did not present good results. Therefore correlations were proposed for this property. Three versions of GCVOL method and the Rackett-Soave equation were evaluated for biodiesel density predictions. These four models presented satisfactory results. However, Rackett-Soave equation was the only that presented a physically consistent behavior for the density at high temperatures. Thereat, Rackett-Soave equation was extended to high pressures. Two models based on corresponding states principle (Carmo1F and Carmo2F) were proposed for viscosity predictions of esters and biodiesel. The Ceriani's model was evaluated too. Carmo1F and Carmo2F models obtained good results for biodiesel viscosity. However, the Carmo1F model did not present good results for esters and, for this reason, this model should not be used for these components. The Carmo2F model presented good predictions for saturated esters viscosity. The Ceriani's model presented good results for ester, but in comparison to Carmo1F and Carmo2F models, worse results have been obtained for biodiesel. Furthermore, four group contributions methods for activity coefficient were evaluated for liquid-liquid equilibrium systems composed of biodiesel + glycerol + alcohol (methanol or ethanol). The models that have output the best predictions were the UNIFAC-Dortmund and ASOG models. As such, these two models are recommended to simulated liquid-liquid equilibrium of biodiesel containing systems.

**Keywords:** Biodiesel. Density. Viscosity. Liquid-Liquid Equilibrium. Group Contribution Methods.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.A – Ciclo aberto do carbono do diesel (esquerda) e ciclo fechado do carbono do biodiesel (direita). _____	21
Figura 1.1 – Figura esquemática do metil estearato. _____	24
Figura 1.2 – Reação de transesterificação de ésteres alquílicos a partir de triglicerídeo e álcool. $R_i$ pode ser qualquer grupo alquila. _____	24
Figura 1.3 - Etapas da reação de transesterificação de triglicerídeo em ésteres alquílicos. ____	25
Figura 1.4 – Principais matérias-primas do biodiesel utilizadas no Brasil. _____	27
Figura 1.5 – Grupos que formam o 5-nonanol. _____	28
Figura 1.6 – Diagrama esquemática da estrutura das ferramentas computacionais desenvolvidas. _____	31
Figura 2.1 – Fluxograma da metodologia utilizada para a escolha dos métodos de $T_c$ , $P_c$ e $\omega$ . _____	39
Figura 4.1 – Grupos e Subgrupos para a escolha do fluido de referência. _____	83
Figura 4.2 – Fluxograma do processo de avaliação dos fluidos de referência para o modelo de dois fluidos. _____	84
Figura 5.1 – Fluxograma simplificado do processo industrial de biodiesel metílico. _____	91

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1.A – Projeção do consumo energético do planeta até o ano de 2040. _____	19
Gráfico 1.B – Participação dos combustíveis no setor de transporte brasileiro em 2013. ____	20
Gráfico 2.1 – Desvios médios relativos absolutos entre os métodos avaliados da Tabela 2.1 e os dados experimentais (KNOTHE; DUNN, 2009) de $T_f$ para os ésteres metílicos avaliados. _	43
Gráfico 2.2 – Desvios médios relativos absolutos entre os métodos avaliados da Tabela 2.1 e os dados experimentais (KNOTHE; DUNN, 2009) de $T_f$ para os ésteres etílicos avaliados.____	43
Gráfico 2.3 – Desvios relativos para os modelos de $T_b$ avaliados. _____	45
Gráfico 2.4 – Temperatura normal de ebulição para ésteres metílicos (SB) e ésteres etílicos (CG). _____	46
Gráfico 2.5 – Comportamento de $T_b$ com o número de carbonos da cadeia proveniente do ácido para os ésteres metílicos (FAMES), calculados pelo método de CG, e para os ésteres etílicos, calculados pelo método de MG. _____	47
Gráfico 2.6 – Temperatura normal de fusão para ésteres metílicos com nca ímpar e nca par.	48
Gráfico 2.7 – Temperatura normal de fusão para ésteres metílicos com nca ímpar e nca par.	48
Gráfico 2.8 – Distribuição dos DMRA's encontrados para os 1040 pacotes de combinação que foram avaliados para os ésteres metílicos, ésteres etílicos e o metil ricinoleato (dados pseudo-experimentais). _____	52
Gráfico 2.9 – Distribuição dos desvios médios relativos absolutos dos 10 melhores métodos avaliados para os ésteres metílicos. _____	54
Gráfico 2.10 – Distribuição dos desvios médios relativos absolutos dos 10 melhores métodos avaliados para os ésteres etílicos. _____	54
Gráfico 2.11 – Comportamento da temperatura crítica com nca dos ésteres metílicos e etílicos. _____	56
Gráfico 2.12 – Comportamento da pressão crítica com nca dos ésteres metílicos e etílicos.	56
Gráfico 2.13 – Comportamento do volume crítico com nca dos ésteres metílicos e etílicos.	57
Gráfico 2.14 – Comportamento do fator acêntrico com nca dos ésteres metílicos e etílicos.	57
Gráfico 3.1 – Distribuição do DMRA para os quatro métodos avaliados para ésteres à pressão ambiente. _____	67
Gráfico 3.2 – Comportamento da densidade do metil linoleato com a temperatura variando até $T_c$ . Os dados experimentais foram obtidos em Gouw e Vlugter (1964); Ndiaye et al. (2013a); Pratas et al. (2010). _____	68

Gráfico 3.3 – Desvio relativo da predição da densidade do biodiesel de mamona (CAVALCANTE, 2010) dos quatro métodos avaliados. _____	70
Gráfico 3.4 – Densidade experimental e predita do blend formado por biodiesel de soja e biodiesel de babaçu a 353,15 K. Dados experimentais disponíveis em Nogueira et al. (2010). _____	70
Gráfico 3.5 – Comportamento da densidade do biodiesel de soja com a temperatura variando até $T_c$ . Os dados experimentais foram obtidos em Pratas et al. (2011c). _____	71
Gráfico 3.6 – DMRA's dos ésteres puros para o método de Rackett-Soave-Tait para condições de altas pressões. _____	72
Gráfico 3.7 – Distribuição dos desvios relativos com a pressão para os biodieseis avaliados.	73
Gráfico 4.1 - Desvios Relativos entre a viscosidade dos ésteres saturados e os valores calculados pelo método de Ceriani e Carmo2F. _____	86
Gráfico 4.2 – Comportamento da viscosidade de biodiesel etílico de rabanete (BASSO; MEIRELLES; BATISTA, 2013) com a temperatura. _____	88
Gráfico 4.3 - Distribuição dos desvios entre as viscosidades experimentais e calculadas para os três métodos avaliados. _____	89
Gráfico 5.1 – Perfil do RMSD dos sistemas de biodiesel + glicerol + metanol para os métodos NRTL e UNIQUAC _____	96
Gráfico 5.2 – Diagrama ternário para o sistema formado por metil oleato + glicerol + metanol a 323,15 K. Os quadrados vazios ligados por linhas tracejadas representam os dados experimentais (ANDREATTA et al., 2008). Os quadrados cheios ligados por linhas sólidas representam o sistema modelado pelo método NRTL. _____	97
Gráfico 5.3 – Diagrama ternário para o sistema formado por metil oleato + glicerol + metanol a 323,15 K. Os quadrados vazios ligados por linhas tracejadas representam os dados experimentais (ANDREATTA et al., 2008). Os quadrados cheios ligados por linhas sólidas representam o sistema modelado pelo método UNIQUAC. _____	97
Gráfico 5.4 – Perfil do RMSD dos sistemas de biodiesel + glicerol + metanol para os métodos ASOG, UNIFAC, UNIFAC-LLE e UNIFAC-Dortmund. _____	98
Gráfico 5.5 – Perfil do RMSD dos sistemas de biodiesel + glicerol + metanol para os métodos ASOG, UNIFAC, UNIFAC-LLE e UNIFAC-Dortmund. _____	98
Gráfico 5.6 – Diagrama ternário para o sistema formado por biodiesel de soja + glicerol + metanol a 293,20 K. Os quadrados vazios ligados por linhas tracejadas representam os dados experimentais (ROSTAMI et al., 2012). Os quadrados cheios ligados por linhas sólidas representam o sistema modelado pelo método ASOG. _____	99

Gráfico 5.7 – Diagrama ternário para o sistema formado por biodiesel de soja + glicerol + etanol a 323,15 K. Os quadrados vazios ligados por linhas tracejadas representam os dados experimentais (MESQUITA et al., 2011b). Os quadrados cheios ligados por linhas sólidas representam o sistema modelado pelo método UNIFAC. \_\_\_\_\_ 100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Principais matérias-primas do biodiesel.	26
Tabela 2.1 – Métodos avaliados para a temperatura normal de fusão ( $T_f$ )	34
Tabela 2.2 – Métodos avaliados para a temperatura normal de ebulição ( $T_b$ ).	34
Tabela 2.3 – Métodos avaliados para a predição de propriedades críticas ( $T_c$ , $P_c$ e $V_c$ ).	34
Tabela 2.4 – Métodos avaliados para a predição do fator acêntrico ( $\omega$ ).	34
Tabela 2.5 – Pacotes de propriedades avaliados por García et al. (2012).	37
Tabela 2.6 – Composição do biodiesel de mamona estudado por Cavalcante (2010)	41
Tabela 2.7 – Dados experimentais do biodiesel de mamona avaliado por Cavalcante (2010) e dados pseudo-experimentais para o metil ricinoleato.	41
Tabela 2.8 – Desvio médio relativo absoluto dos métodos avaliados para $T_f$ classificados por tipos de componentes.	44
Tabela 2.9 – Desvios médios relativos absolutos dos métodos avaliados para $T_b$	45
Tabela 2.10 – Desvios médios relativos absolutos para as correlações de $T_f$ propostas.	50
Tabela 2.11 – DMRA's para os 10 melhores pacotes avaliados para os ésteres metílicos	53
Tabela 2.12 – DMRA's para os 10 melhores pacotes avaliados para os ésteres etílicos	53
Tabela 2.13 – DMRA's para os 10 melhores pacotes avaliados para o metil ricinoleato	53
Tabela 2.14 – Desvios médios relativos absolutos para os métodos de $V_c$ avaliados.	55
Tabela 3.1 – Grupos GCVOL necessários para a predição de densidade dos ésteres presentes na Tabela D.1.	65
Tabela 4.1 – Parâmetros do Modelo de Ceriani.	78
Tabela 4.2 – Fluidos de referência utilizados para o cálculo.	85
Tabela 4.3 – Desvios médios relativos absolutos para o método de Ceriani e os dois métodos propostos.	85
Tabela 5.1 – Sistemas utilizados para a avaliação dos métodos de coeficiente de atividade.	93
Tabela 5.2 – Composição dos biodieseis metílicos estudados.	94
Tabela 5.3 – Composição dos biodieseis etílicos estudados.	94
Tabela 5.4 – Parâmetros binários do modelo NRTL para os sistema metil oleato + glicerol + metanol.	95
Tabela 5.5 – Parâmetros estruturais de van der Waals usados no modelo UNIQUAC para os componentes do sistema metil oleato + glicerol + metanol	96
Tabela 5.6 – Parâmetros binários do modelo UNIQUAC para o sistema metil oleato + glicerol + metanol.	96

Tabela A.1 – Informações sobre as densidades experimentais que estão no banco de dados desenvolvido. _____	120
Tabela A.2 – Informações sobre as viscosidades experimentais que estão no banco de dados desenvolvido. _____	122
Tabela A.3 – Informações sobre os biodieseis presentes no banco de dados. _____	123
Tabela A.4 – Composição mássica dos biodieseis metílicos disponíveis no banco de dados	127
Tabela A.5 – Composição mássica dos biodieseis etílicos disponíveis no banco de dados_	133
Tabela A.6 – Informações sobre os dados experimentais de densidade dos biodieseis presentes no banco de dados. _____	134
Tabela A.7 – Informações sobre os dados experimentais de viscosidade dos biodieseis presentes no banco de dados. _____	138
Tabela B.1– Grupos utilizados e suas contribuições para os métodos de Riedel (1949) e Lydersen (1955) _____	142
Tabela B.2 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Ambrose (1978, 1979) _____	143
Tabela B.3 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Fedors (1982)_____	143
Tabela B.4 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Joback e Reid (1984) _____	145
Tabela B.5 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Klincewicz e Reid (1984) _____	145
Tabela B.6 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Somayajulu (1989)	146
Tabela B.7 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Han e Peng (1993)	147
Tabela B.8 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Stein e Brown (1994) _____	148
Tabela B.9 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Constantinou e Gani (1994) _____	149
Tabela B.10 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Tu (1995) _____	150
Tabela B.11 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Wilson e Jaspersen (1996) _____	150
Tabela B.12 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Marrero e Pardillo (1999) _____	151
Tabela B.13 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Marrero e Gani (2001) _____	153

Tabela B.14 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Cordes e Rarey (2002)	153
Tabela B.15 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Nannoolal et al (2004,2007)	154
Tabela B.16 – Parâmetros das Equações B.49 e B.50.	155
Tabela B.17 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Shouzhi, Yanyuan e Peisheng (2005).	155
Tabela B.18 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Ponce et al (2013).	156
Tabela C.1 - Valores experimentais de ésteres metílicos (KNOTHE; DUNN, 2009), valores preditos com os métodos avaliados e os desvios absolutos e relativo médio absoluto.	158
Tabela C.2 - Valores experimentais de ésteres etílicos (KNOTHE; DUNN, 2009), valores preditos com os métodos avaliados e os desvios absolutos e relativo médio absoluto.	159
Tabela C.3 - Valores experimentais de $T_b$ , valores preditos com os métodos avaliados e os desvios absolutos e relativo médio absoluto para ésteres metílicos e etílicos.	160
Tabela D.1 - Informações e constantes físicas de ésteres metílicos e etílicos.	161
Tabela E.1 - Desvios relativos médios absolutos e desvios máximos obtidos com os métodos avaliados para dados de densidade à pressão ambiente para os ésteres presentes no banco de dados.	164
Tabela E.2 - Desvios relativos médios absolutos e desvios máximos obtidos com os métodos avaliados para dados de densidade à pressão ambiente para os biodieseis presentes no banco de dados.	166
Tabela F.1 – Resultados dos três métodos avaliados para a viscosidade de biodiesel.	172
Tabela G.1 – Parâmetros utilizado do modelo ASOG	179
Tabela G.2 – Parâmetros estruturais de Van der Waals usados neste trabalho para os métodos UNIFAC e UNIFAC-LLE.	181
Tabela G.3 – Parâmetros binários utilizados neste trabalho para os métodos UNIFAC e UNIFAC-LLE.	181
Tabela G.4 – Parâmetros estruturais de Van der Waals usados neste trabalho para o método UNIFAC-Dortmund.	182
Tabela G.5 – Parâmetros binários utilizados neste trabalho para o método UNIFAC-Dortmund.	182
Tabela H.1 – RMSD para os sistemas de biodiesel + glicerol + metanol.	184
Tabela H.2 – RMSD para os sistemas de biodiesel + glicerol + etanol.	185

## SUMÁRIO

<b><u>INTRODUÇÃO GERAL</u></b>	<b>19</b>
<b><u>CAPÍTULO 1 CONCEITOS PRELIMINARES</u></b>	<b>24</b>
1.1 O BIODIESEL	24
1.2 PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICA DE COMPONENTES DO BIODIESEL	27
1.2.1 O CONCEITO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS	28
1.2.2 PRINCÍPIO DOS ESTADOS CORRESPONDENTES	29
1.3 FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS DESENVOLVIDAS DURANTE O PROJETO	29
<b><u>CAPÍTULO 2 CONSTANTES FÍSICAS E PROPRIEDADES CRÍTICAS DE ÉSTERES PRESENTES NO BIODIESEL</u></b>	<b>32</b>
2.1 INTRODUÇÃO	32
2.2 METODOLOGIA	37
2.2.1 AVALIAÇÃO DOS MODELOS PREDITIVOS PARA A TEMPERATURA NORMAL DE FUSÃO E TEMPERATURA NORMAL DE EBULIÇÃO PARA ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS	37
2.2.2 AVALIAÇÃO DOS MODELOS PREDITIVOS PARA PROPRIEDADES CRÍTICAS E FATOR ACÊNTRICO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS	38
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
2.3.1 TEMPERATURA NORMAL DE FUSÃO E TEMPERATURA NORMAL DE EBULIÇÃO	42
2.3.2 PROPRIEDADES CRÍTICAS	51
2.4 CONCLUSÃO	57
<b><u>CAPÍTULO 3 PREDIÇÃO DA DENSIDADE DE ÉSTERES E BODIESEIS METÍLICOS E ETÍLICOS PARA UMA AMPLA FAIXA DE TEMPERATURA E PRESSÃO</u></b>	<b>59</b>
3.1 INTRODUÇÃO	59
3.2 CORRELAÇÕES	60
3.3 MODELOS PREDITIVOS	61
3.3.1 A EQUAÇÃO DE RACKETT MODIFICADA	61
3.3.2 O MÉTODO GCVOL	63
3.3.2.1 O Método GCVOL original	63
3.3.2.2 O método GCVOL-OL-60	64



3.3.2.3	O método GCVOL modificado por Pratas (2011)	64
<b>3.4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>65</b>
<b>3.5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>66</b>
3.5.1	ÉSTERES PUROS À PRESSÃO AMBIENTE	66
3.5.2	BIODIESEIS À PRESSÃO AMBIENTE	68
3.5.3	ÉSTERES PUROS E BIODIESEIS A ALTAS PRESSÕES	71
<b>3.6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>73</b>

## **CAPÍTULO 4 DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO MODELO PARA A PREDIÇÃO DE VISCOSIDADE DE BIODIESEL BASEADO NO PRINCÍPIO DA CORRESPONDÊNCIA DE ESTADOS**

---

<b>4.1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>75</b>
4.1.1	O MODELO DE CERIANI	77
<b>4.2</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>79</b>
4.2.1	O MODELO DE UM FLUIDO DE REFERÊNCIA	79
4.2.2	O MODELO DE DOIS FLUIDOS DE REFERÊNCIA	80
4.2.3	REGRA DE MISTURA UTILIZADA	81
4.2.4	BANCO DE DADOS	82
4.2.5	A ESCOLHA DOS FLUIDOS DE REFERÊNCIA	82
<b>4.3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>84</b>
4.3.1	ÉSTERES PUROS	84
4.3.2	BIODIESEIS	86
<b>4.4</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>89</b>

## **CAPÍTULO 5 PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA SISTEMAS CONTENDO BIODIESEL – ÁLCOOL - GLICEROL**

---

<b>5.1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>91</b>
<b>5.2</b>	<b>MODELOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE</b>	<b>92</b>
<b>5.3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>92</b>
5.3.1	BANCO DE DADOS	92
5.3.2	AVALIAÇÃO DOS MODELOS E ESTIMATIVA DE PARÂMETROS	94
<b>5.4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>95</b>
<b>5.5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>100</b>

## **CONCLUSÕES GERAIS**

---

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

APÊNDICE A - CARACTERÍSTICAS DO BANCO DE DADOS DESENVOLVIDO NESTE TRABALHO	120
A.1 Dados Experimentais dos Ésteres Presentes no Biodiesel	120
A.2 Dados Experimentais de Biodiesel	122
APÊNDICE B - MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS E BASEADOS NO PRINCÍPIO DOS ESTADOS CORRESPONDENTES AVALIADOS PARA O CÁLCULO DE CONSTANTES FÍSICAS	140
B.1 Métodos de Contribuição de Grupos	141
B.1.1 Riedel (1949) e Lydersen (1955)	141
B.1.2 O Método de Ambrose (1978, 1979)	142
B.1.3 O Método de Fedors (1982)	143
B.1.4 O Método de Joback e Reid (1984)	144
B.1.5 O Método de Klincewicz e Reid (1984)	145
B.1.6 O Método de Somayajulu (1989)	146
B.1.7 O Método de Han-Peng (1993)	147
B.1.8 O Método de Stein e Brown (1994)	147
O Método de Constantinou e Gani (1994)	148
B.1.9 O Método de Tu (1995)	149
B.1.10 O Método de Wilson e Jaspersen (1996)	150
B.1.11 O Método de Marrero e Pardillo (1999)	151
B.1.12 O Método de Marrero e Gani (2001)	151
B.1.13 O Método de Cordes e Rarey (2002)	153
B.1.14 O Método de Nannoolal et al (2004, 2007)	153
B.1.15 O Método de Shouzhi-Yanyuan-Peisheng (2005)	154
B.1.16 O Método de Ponce et al (2013)	155
B.2 Métodos Baseados no Princípio dos Estados Correspondentes	156
B.2.1 O Método de Edmister (1958)	156
B.2.2 O Método de Rudkin (1961)	156
B.2.3 O Método de Lee e Kesler (1975)	156
B.2.4 O Método de Ambrose-Walton (1989)	157
B.2.5 O Método de Chen-Dinivahi-Jeng (1993)	157
APÊNDICE C - VALORES EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELOS MÉTODOS AVALIADOS DE TEMPERATURA NORMAL DE FUSÃO E TEMPERATURA NORMAL DE EBULIÇÃO	158

APÊNDICE D -INFORMAÇÕES, PROPRIEDADES FÍSICAS E PARÂMETROS DE ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS PRESENTES NO BIDOIESEL	161
APÊNDICE E -RESULTADOS DOS MODELOS PREDITIVOS AVALIADOS PARA A DENSIDADE	164
APÊNDICE F -RESULTADOS DOS MODELOS PREDITIVOS AVALIADOS PARA A VISCOSIDADE DE BIODIESEL	172
APÊNDICE G -MODELOS DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE	176
G.1 Modelos Baseados no Conceito de Composição Local	176
G.1.1 O Modelo NRTL	176
G.1.2 O Modelo UNIQUAC	177
G.2 Modelos Baseados no Conceito de Contribuição de Grupos	178
G.2.1 O Modelo ASOG	178
G.2.2 O Método UNIFAC	179
G.2.3 O Método UNIFAC-LLE	180
G.2.4 O Método UNIFAC-Dortmund	181
APÊNDICE H -RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE	184

## INTRODUÇÃO GERAL

De acordo com a Agência Internacional de Energia a necessidade energética do planeta em 2040 irá aumentar quase 50% em relação à demanda de 2005. A China e a Índia serão responsáveis por 45% da demanda total do planeta. O Brasil segue a mesma tendência mundial. No Gráfico 1.A, tem-se a projeção de consumo energético mundial até o ano de 2040.

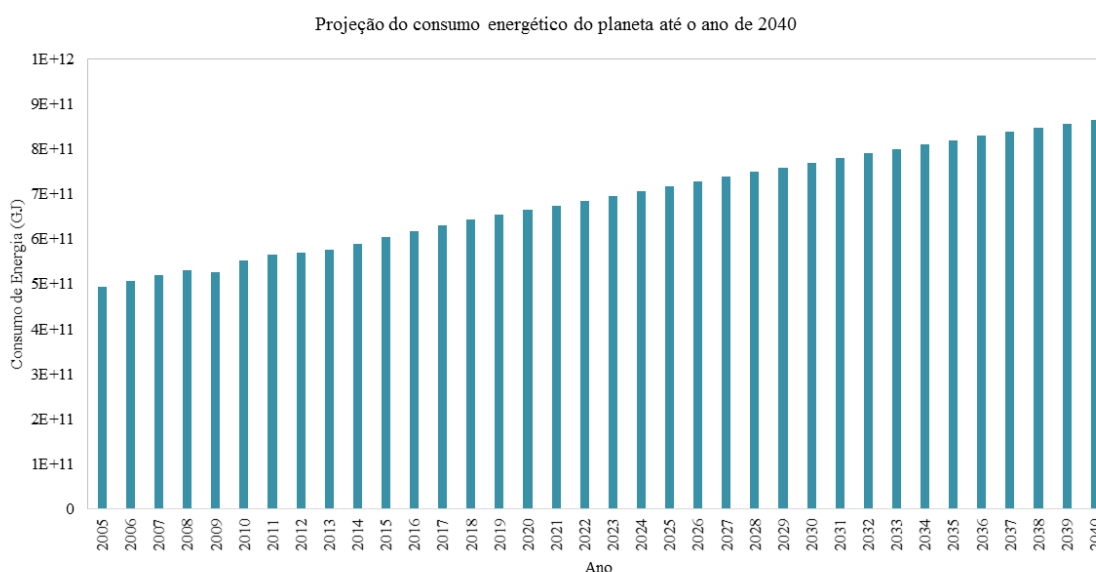


Gráfico 1.A – Projeção do consumo energético do planeta até o ano de 2040.

Fonte: Relatório anual da Agência Internacional de Energia (IEA). Disponível em: <[www.iea.gov](http://www.iea.gov)>. Acesso em 12 de jul. de 2014.

Os setores que mais consomem energia no planeta são a indústria e o setor de transporte, conforme explica a Agência Internacional de Energia. Este último é o maior consumidor de derivados do petróleo. Segundo a Empresa de Políticas Energéticas (EPE), o Brasil, novamente, segue a tendência mundial. O óleo diesel é responsável por quase 50% das fontes energéticas consumidas pelo setor de transporte brasileiro. No Gráfico 1.B são apresentados os percentuais dos principais combustíveis consumidos pelo setor de transporte no Brasil.

A partir do exposto anteriormente e do aumento dos preços do barril de petróleo, nas últimas décadas, combustíveis baseados em óleos vegetais têm sido bastante atrativos. Estes aspectos deram maior força para a pesquisa e desenvolvimento de fontes alternativas de energia (GERPEN, 2005). A produção de biodiesel, oriundo de óleos vegetais, é uma das alternativas na estratégia global para expandir as fontes renováveis de energia.

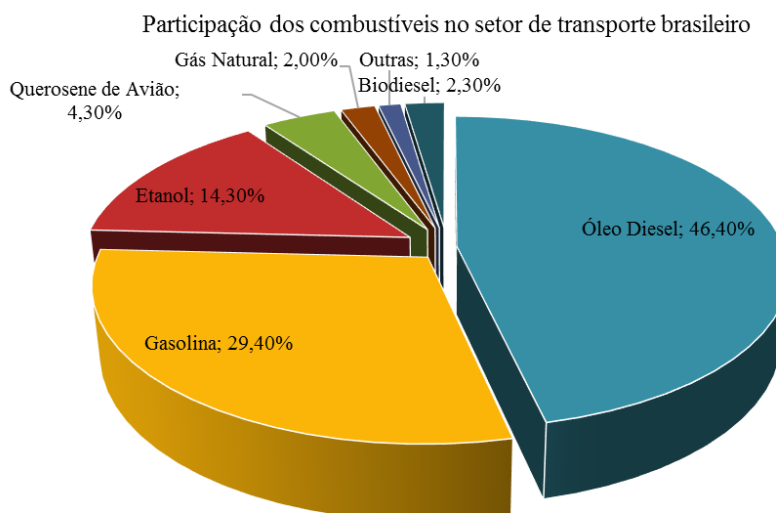


Gráfico 1.B – Participação dos combustíveis no setor de transporte brasileiro em 2013.

Fonte: Boletim energético nacional da Empresa de Políticas Energéticas (EPE). Disponível em: <[www.ben.epe.gov.br](http://www.ben.epe.gov.br)>. Acesso em 12 de jul. de 2014.

Neste cenário, o biodiesel vem sendo inserido na matriz energética de diversos países, tais como: Brasil, Estados Unidos, Malásia, Indonésia, Alemanha, França e outros países da Europa. As principais características desse combustível são (ATABANI et al., 2012):

- biodegradável;
- baixa toxicidade;
- ciclo fechado do carbono (Figura 1.A);
- forma de inclusão social;
- pode ser utilizado em motores de combustão interna e caldeiras que utilizam óleo diesel sem nenhuma modificação e pouca perda de performance.

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da resolução nº 7 de 19/03/2008, regulamentou que todo óleo diesel comercializado a partir de 2010 deve apresentar 5% em volume de biodiesel.

Embora o estudo da tecnologia de produção de biodiesel tenha avançado bastante nos últimos anos, ainda existe a ampla necessidade no desenvolvimento de novas pesquisas no que tange a utilização de novas matérias-primas provenientes de matérias graxas de origem vegetal ou animal como insumo em sua produção. Paralelo a isso, pesquisas no âmbito de inovação e otimização no processo de produção do biodiesel recebem destaque junto ao Ministério de Ciência e Tecnologia. Encarando-se como uma realidade na matriz energética

mundial, a produção de biodiesel necessita de novos desenvolvimentos para reduzir custos e aumentar a qualidade do produto final.

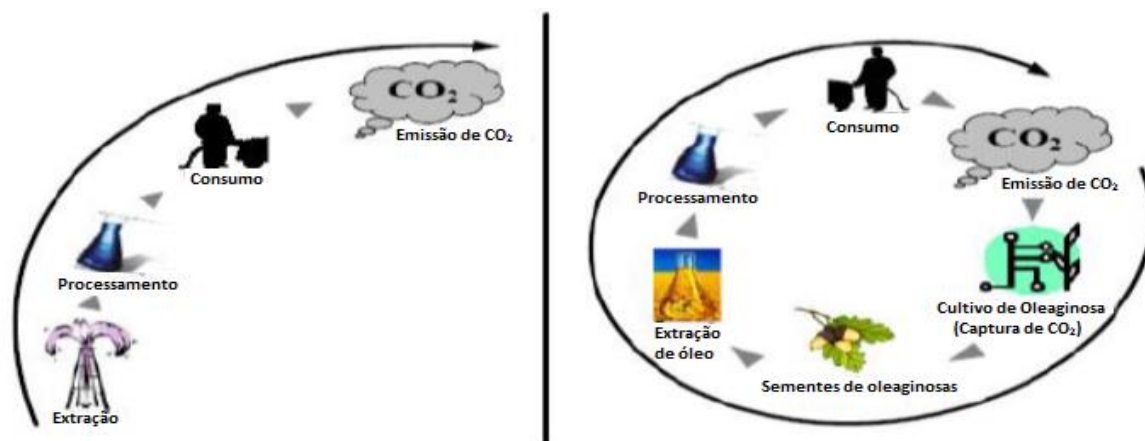


Figura 1.A – Ciclo aberto do carbono do diesel (esquerda) e ciclo fechado do carbono do biodiesel (direita).  
Fonte: CARVALHO, L. C. Política Nacional para o Biodiesel, apresentação no Salão Nacional dos Territórios Rurais, 29.11.2006, Brasília.

Uma das desvantagens do biodiesel, em relação ao diesel de petróleo, é a sua produção comercial ser de 1,5 a 3 vezes mais onerosa (DEMIRBAS, 2009). Um dos fatores que mais contribui para o alto custo da produção de biodiesel é o elevado custo do óleo vegetal, que é utilizado como matéria-prima (CANAKCI; GERPEN, 2001). Essa pode responder por 75% do custo final do biodiesel (ATABANI et al., 2012).

O conhecimento preciso de propriedades termodinâmicas dos componentes do biodiesel é uma ferramenta importante para estudar a viabilidade de novas matérias-primas para o biodiesel ou combinações otimizadas entre biodieseis diferentes ou biodiesel e diesel (GARCÍA et al., 2013; SILVEIRA et al., 2014; SU et al., 2011). Além disso, o conhecimento das propriedades físicas dos componentes que formam o biodiesel é fundamental para:

- a) o projeto de equipamentos para a produção de biodiesel: trocadores de calor, reatores químicos, destiladores, bombas etc;
- b) a modelagem e simulação de novos processos de produção e purificação;
- c) a modelagem e simulação de injeção de combustível em motores diesel;
- d) a modelagem e simulação de combustão do biodiesel ou *blends* em motores diesel;
- e) a formulação ótima entre diferentes biodieseis ou biodiesel e diesel que são influenciadas pelas condições ambientes, disponibilidade de matéria-prima na região, custo, dentre outras variáveis.

Esta tese de doutorado tem como objetivo avaliar os principais modelos existentes na literatura para a predição de propriedades críticas (temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico), fator acêntrico, temperatura normal de ebulição e temperatura normal de fusão. Tais propriedades são essenciais para as mais diversas aplicações do biodiesel, além de serem parâmetros de entrada de modelos preditivos e equações cúbicas de estado. Avaliação de modelos preditivos de densidade e viscosidade também foram realizadas. A partir disso, modificações nos atuais modelos ou desenvolvimento de novos métodos serão propostos com o intuito de melhorar a predição da densidade e viscosidade do biodiesel. A predição exata de tais propriedades são fatores diretamente ligados ao projeto de processos; elaboração de novos tipos de biodieseis e no estudo do processo de injeção e combustão do biodiesel e seus *blends* nos motores diesel. A parte final deste trabalho consistiu na aplicação de modelos baseados no conceito de contribuição de grupos na predição do equilíbrio líquido-líquido de biodiesel + álcool + glicerol. Tal fenômeno é presente na produção industrial de biodiesel.

Para efeito didático, a tese foi dividida em cinco Capítulos. Uma descrição breve dos capítulos é dada a seguir:

- Capítulo 1: Será feita uma introdução nos conceitos fundamentais do biodiesel e suas principais aplicações. Além disso serão abordados alguns tópicos referentes às propriedades termodinâmicas e as ferramentas computacionais desenvolvidas;
- Capítulo 2: Vários modelos baseados no conceito de contribuição de grupos e princípios dos estados correspondentes para propriedades críticas ( $T_c$ ,  $P_c$  e  $V_c$ ), fator acêntrico, temperatura normal de fusão e temperatura normal de ebulição foram avaliados para os componentes presentes no biodiesel (ésteres alquílicos).
- Diversas propriedades básicas para o entendimento do comportamento termodinâmico dos componentes do biodiesel (ésteres) foram avaliadas.
- Capítulo 3: Os principais modelos de predição de densidade de ésteres e biodiesel avaliados na literatura foram testados. Condições brandas e extremas de temperatura e pressão foram avaliadas. Um modelo foi proposto para a predição de densidade de ésteres e biodiesel para condições amplas de temperatura e pressão;

- Capítulo 4: A viscosidade, como uma das principais propriedades de transporte, foi avaliada. Dois modelos baseados no princípio dos estados correspondentes foram desenvolvidos;
- Capítulo 5: Com o intuito de avaliar modelos para descrever o equilíbrio da fase líquida do biodiesel, dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de biodiesel + álcool + glicerol foram comparados com quatro modelos preditivos.



## CAPÍTULO 1 CONCEITOS PRELIMINARES

### 1.1 O Biodiesel

O biodiesel é definido com uma mistura formada por ésteres alquílicos que são formados por uma cadeia de ácido graxo e outra de um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) (DEMIRBAS, 2009; KNOTHE; GERPEN, 2005; SU et al., 2011). A Figura 1.1 ilustra a cadeia do metil estearato, um dos ésteres mais encontrados no biodiesel.

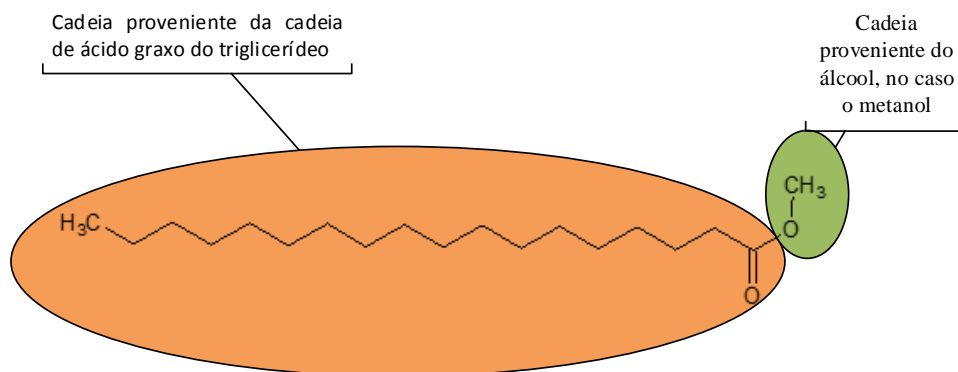


Figura 1.1 – Figura esquemática do metil estearato.

A principal forma de obtenção do biodiesel é através da reação de transesterificação de óleos vegetais, devido ao seu baixo custo e simplicidade (ATABANI et al., 2012), na qual um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol. Para cada mol de triglicerídeos são necessários 3 mols de álcool. Porém, um excesso de álcool é sempre utilizado para deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos. Uma ilustração simplificada da reação de transesterificação é apresentada na Figura 1.2

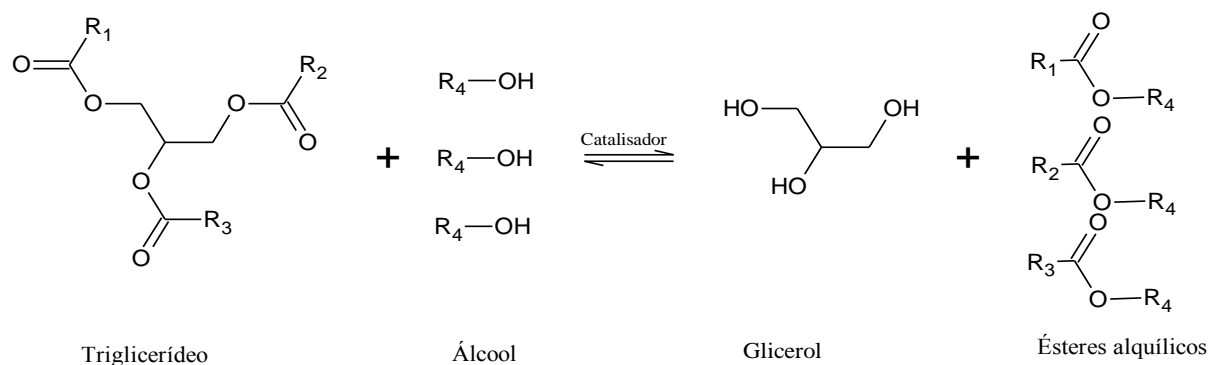


Figura 1.2 – Reação de transesterificação em ésteres alquílicos a partir de triglicerídeo e álcool.  $R_i$  pode ser qualquer grupo alquila.

Os grupos alquilas dos triglicerídeos podem ser iguais ou diferentes, o que vai depender da matéria-prima utilizada.

O glicerol é um importante subproduto da reação de transesterificação, o qual pode ser queimada para a geração de calor ou ser utilizado como matéria-prima na indústria de cosméticos. Os álcoois mais utilizados neste tipo de reação são o metanol e o etanol, devido aos seus custos relativamente baixos. No entanto, propanol, isopropanol, terc-butanol, dentre outros álcoois, podem ser utilizados mas com custos maiores (ATABANI et al., 2012; DEMIRBAS, 2009; GERPEN et al., 2004; KNOTHE; GERPEN, 2005).

A reação apresentada na Figura 1.2 está em sua forma simplificada, pois na realidade a reação de transesterificação mostrada ocorre em três etapas, como pode ser observado na Figura 1.3:

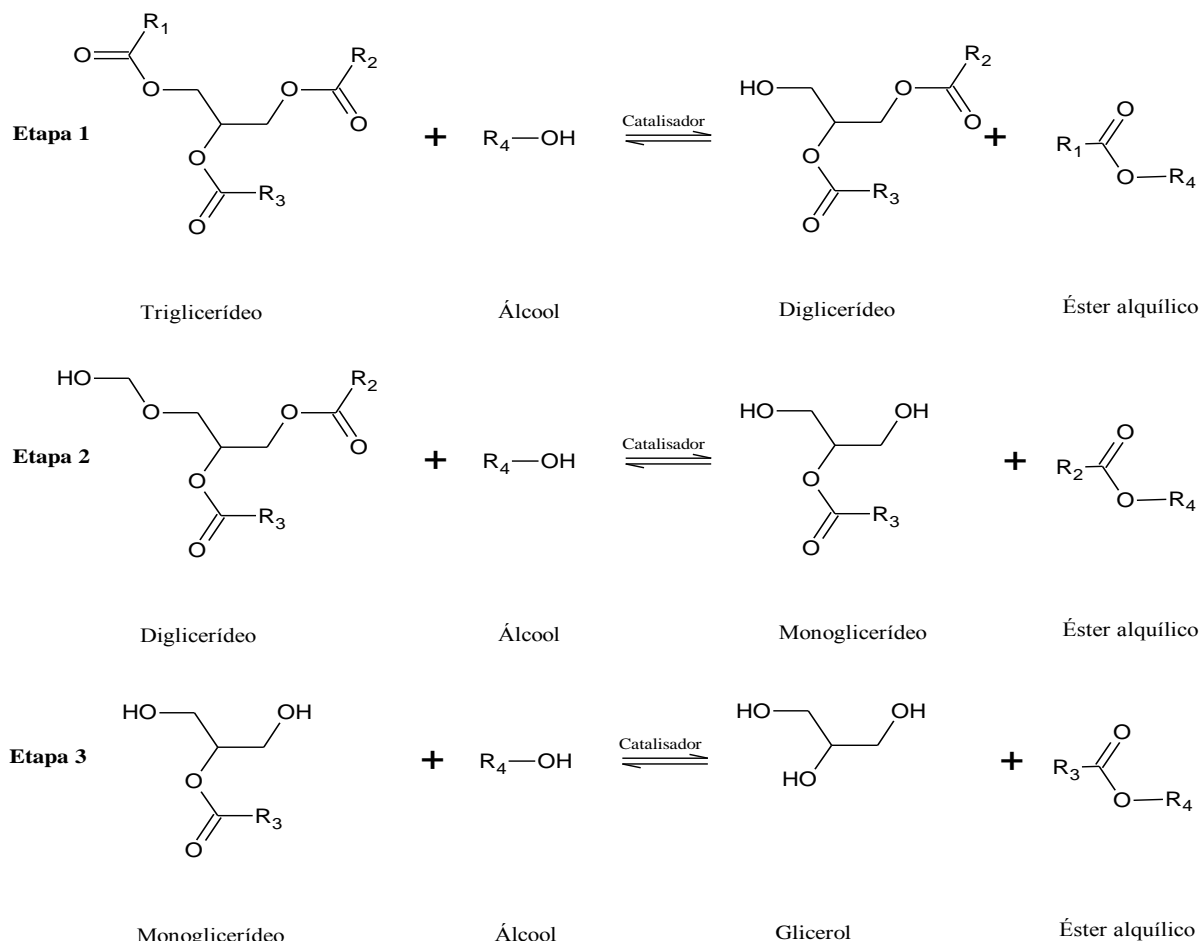


Figura 1.3 - Etapas da reação de transesterificação de triglicerídeo em ésteres alquílicos.

Neste trabalho os ésteres serão tratados por seus acrônimos, do tipo XX-Cy:z, onde “XX” faz referência ao álcool utilizado na transesterificação (ME – para metanol e EE para etanol); “y” é o número de carbonos da cadeia proveniente do ácido graxo e “z” indica o número

de insaturações da cadeia proveniente do ácido. O metil estearato (Figura 1.1), tem seu acrônimo dado por ME-C18:0, por exemplo.

A composição de ésteres do biodiesel está diretamente ligada ao tipo de matéria-prima utilizada. Atualmente, mais de 350 tipos oleaginosas foram identificadas como potenciais matérias-primas para a produção do biodiesel. As matérias-primas do biodiesel, basicamente se dividem em quatro categorias (ATABANI et al., 2012; DEMIRBAS; DEMIRBAS, 2007; DEMIRBAS, 2009; HOEKMAN et al., 2012):

- (a) óleos vegetais comestíveis;
- (b) óleos vegetais não comestíveis;
- (c) gordura animal e
- (d) óleo reciclado

Na Tabela 1.1, encontram-se alguns exemplos de matérias-primas do biodiesel, divididas por categoria.

Tabela 1.1 – Principais matérias-primas do biodiesel.

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

Fonte: ATABANI et al (2012).

A vasta diversidade de matérias-primas é um dos fatores que mais influenciaram o incentivo à produção de biodiesel. Duas características devem ser satisfeitas para a escolha da matéria-prima do biodiesel: baixo custo e produção em larga escala. A disponibilidade de matéria-prima depende do clima da região, localização geográfica, condições do solo e a prática agrícola da região. No Brasil, as principais matérias-primas do biodiesel são: óleo de soja, sebo

bovino e óleo de algodão (ATABANI et al., 2012). Uma ilustração das matérias-primas utilizadas no Brasil por região do país é apresentada na Figura 1.4.

Uma outra fonte de óleo para a produção de biodiesel que vem sendo bastante estudada são os microrganismos. O fato de não ser necessário grandes espaços de terra para plantio e não serem utilizados como fonte de alimento, tornam os microrganismos uma fonte promissora de biodiesel (HUANG; ZHOU; LIN, 2012).

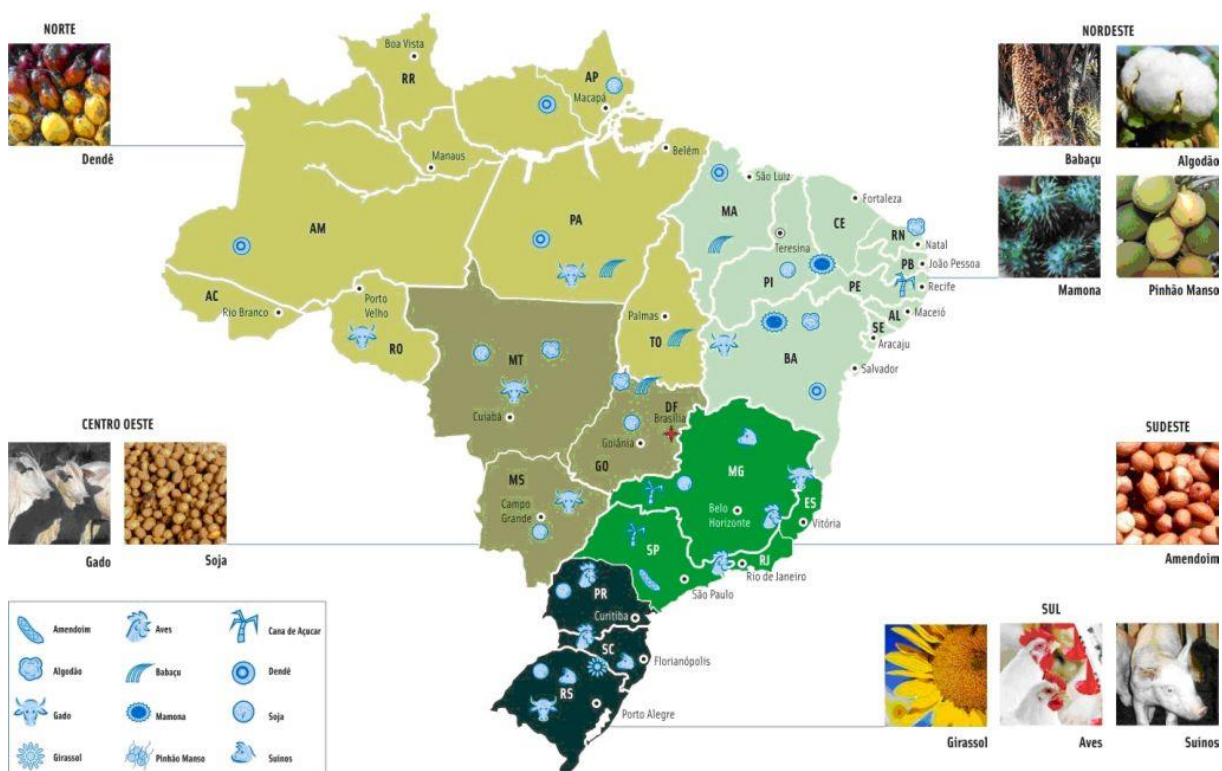


Figura 1.4 – Principais matérias-primas do biodiesel utilizadas no Brasil.

Fonte: [http://www.geoklock.com.br/biodiesel\\_\\_\\_materia\\_prima\\_para\\_producao\\_de\\_biodiesel.html](http://www.geoklock.com.br/biodiesel___materia_prima_para_producao_de_biodiesel.html).

## 1.2 Predição de Propriedades Termodinâmicas de Componentes do Biodiesel

O conhecimento de propriedades físicas e termodinâmicas de componentes puros e misturas são de extrema importância para o estudo e otimização de processos químicos. Propriedades como a densidade e a viscosidade, por exemplo, são os pilares das equações de projeto de diversos equipamentos, como trocadores de calor, bombas, reatores, entre outros equipamentos. Quando uma propriedade de um componente é requerida há basicamente três formas de obtê-la: (a) consultando banco de dados ou a literatura aberta, (b) obtendo-a através de ensaios de laboratório e (c) aplicando métodos preditivos (CUNICO et al., 2013). No caso de componentes do biodiesel, dados na literatura de propriedades físicas e termodinâmicas

ainda são bem escassos. Dados de propriedades críticas de ésteres presentes no biodiesel, por exemplo, não são disponíveis na literatura, pois a decomposição de tais componentes ocorre antes de se obter seus respectivos pontos críticos (ARVELOS et al., 2014; CERIANI; MEIRELLES, 2004; GARCÍA et al., 2012; SU; BAIRD, 2011). A partir disso, a utilização de métodos preditivos é a forma mais conveniente e barata de obter propriedades de ésteres que compõem o biodiesel.

Neste trabalho, dois tipos de metodologias de predição de propriedades foram utilizadas: métodos de contribuição de grupos e métodos baseados no princípio dos estados correspondentes. A fundamentação de cada metodologia é apresentada a seguir e os detalhes dos métodos utilizados são dados em cada capítulo.

### 1.2.1 O Conceito de Contribuição de Grupos

Os métodos de contribuição de grupos são baseados no conceito de que cada grupo que forma uma molécula representa uma parcela de contribuição para uma dada propriedade do componente puro. Um exemplo disso é dado na Figura 1.5, onde o 5-nonanol é formado por quatro tipos de grupos diferente: CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH e OH.

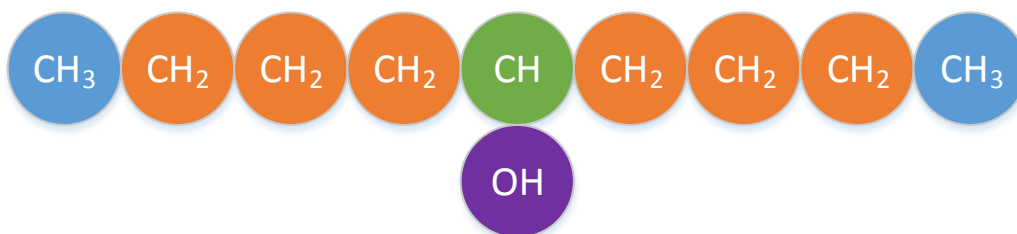


Figura 1.5 – Grupos que formam o 5-nonanol.

Em princípio, os métodos de contribuição de grupos são aditivos, em que o valor da propriedade calculada é dado pela soma das contribuições de cada grupo presente na molécula. Diversos métodos de contribuição de grupos para a predição de propriedades de componentes puros estão disponíveis na literatura, como o método de Joback-Reid (1984), o qual foi proposto para a predição de 9 propriedades de componentes puros. Maiores detalhes sobre métodos de contribuição de grupos para a predição de propriedades críticas, temperatura de fusão e temperatura de ebulição são dados no Capítulo 2 e Apêndice B.

### 1.2.2 Princípio dos Estados Correspondentes

Em 1873, van der Waals definiu pela primeira vez o termo condição reduzida e apresentou o teorema (ou lei, ou princípio) dos estados correspondentes.

Primeiramente, deve-se definir condição reduzida ( $\Pi_r$ ) de uma propriedade  $\Pi$  como o seu valor em uma certa condição,  $\Pi$ , dividido pelo valor dessa mesma propriedade na condição crítica,  $\Pi_c$ , ou seja:

$$\Pi_r = \frac{\Pi}{\Pi_c} \quad (1.1)$$

Onde  $\Pi$  é uma determinada propriedade ( $P$ ,  $T$ ,  $V$ , etc.) sob uma determinada condição;  $\Pi_c$  é o valor da propriedade na condição crítica, ou seja, no ponto crítico ( $P_c, T_c, V_c$ , etc.);  $\Pi_r$  é a propriedade reduzida.

Para casos de temperatura, pressão, volume molar e densidade molar:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (1.2) \quad P_r = \frac{P}{P_c} \quad (1.3) \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad (1.4) \quad \rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} \quad (1.5)$$

As substâncias puras estão em estados correspondentes quando se encontram nas mesmas condições reduzidas de temperatura e pressão.

Muitos métodos têm sua fundamentação baseada no princípio dos estados correspondentes. Nos capítulos em que alguns desses métodos forem utilizados uma abordagem mais detalhada será dada para o respectivo método.

### 1.3 Ferramentas Computacionais Desenvolvidas Durante o Projeto

Para o desenvolvimento do trabalho, ferramentas computacionais utilizando planilhas eletrônicas elaboradas no MS-Excel® foram desenvolvidas para a organização dos dados, visualização dos resultados, das tabelas e dos gráficos. Todos os cálculos realizados em tais aplicativos foram desenvolvidos em VBA (*Visual Basic for Applications*) ou Fortran 90.

O VBA apresenta grande aceitação entre os engenheiros químicos, sendo muito utilizado para o desenvolvimento de rotinas computacionais voltadas à resolução de problemas educacionais de engenharia química (CASTIER; AMER, 2011; CRESS et al., 2012; WONG;

BARFORD, 2010), ferramenta de apoio à pesquisa e desenvolvimento de novos modelos termodinâmicos (CORDES; RAREY, 2002; EVANGELISTA et al., 2014; MOLLER; RAREY; RAMJUGERNATH, 2008; NANNOOLAL; RAREY; RAMJUGERNATH, 2007, 2008; NANNOOLAL et al., 2004) e simulação de processos (SU et al., 2011).

No caso dos cálculos que exigiram maior performance computacional, códigos foram desenvolvidos em FORTRAN, que é a linguagem de programação mais popular entre engenheiros e cientistas. Apesar de ser uma linguagem considerada antiga, ainda é bem utilizada, pois há diversas bibliotecas numéricas disponíveis, apresenta maior performance quando comparado ao VBA e rotinas desenvolvidas em FORTRAN podem ser utilizadas em simuladores de processos comerciais, como o Aspen Plus<sup>®</sup> (DOMANCICH et al., 2010; SU et al., 2011). A comunicação entre os códigos em FORTRAN e MS-Excel/VBA foi realizada através de arquivos do tipo texto (.txt).

Para a avaliação completa e precisa de modelos termodinâmicos, bem como a proposição de novos modelos e parâmetros de equações já existentes, é necessário fazer a comparação com dados experimentais. Para isso, uma vasta pesquisa bibliográfica, acerca dos dados experimentais das propriedades estudadas foi realizada em artigos científicos, livros, relatórios de corporações, entre outras fontes.

Para uma maior eficiência das ferramentas computacionais desenvolvidas, um banco de dados em MS-Access<sup>®</sup> foi desenvolvido. O MS-Access<sup>®</sup> foi utilizado como ferramenta de banco de dados por ter diversas ferramentas de conexões com o MS-Excel<sup>®</sup> e ser de fácil manuseio. Existem diversas ferramentas de banco de dados mais robustas, como Firebird, Oracle, SQL-Server, dentre outras. Porém, devido aos motivos já comentados e atender aos propósitos do projeto de forma satisfatória o MS-Access foi a ferramenta de banco de dados utilizada.

Além dos dados experimentais das propriedades estudadas, diversas tabelas com parâmetros dos vários modelos de contribuição de grupos avaliados, quantidade de grupos em cada componente puro, constantes físicas de componentes, informações dos biodiéseis, referências bibliográficas consultadas e perfis de composição de ésteres metílicos (*Fatty Acid Methyl Esters*) e ésteres etílicos (*Fatty Acid Ethyl Esters*) dos biodiéseis encontrados na literatura) foram armazenadas no banco de dados MS-Access desenvolvido. Detalhes do banco de dados desenvolvido serão apresentados no Apêndice A.

O MS-Excel foi utilizado como *software* “front-end”, pois permite, de forma simples, a apresentação dos dados em forma de tabelas e gráficos. A comunicação entre as planilhas eletrônicas MS-Excel e os dados armazenados no MS-Access foi realizada através de

linguagem SQL (*Structured Query Language*). Através de consultas SQL é possível filtrar, recuperar, inserir, editar ou apagar registros. Um diagrama esquemático das ferramentas computacionais desenvolvida é apresentada na Figura 1.1. Outros autores utilizaram essa mesma estrutura computacional (EVANGELISTA et al., 2014; MOLLER, 2007; NANNOOLAL, 2004, 2006).

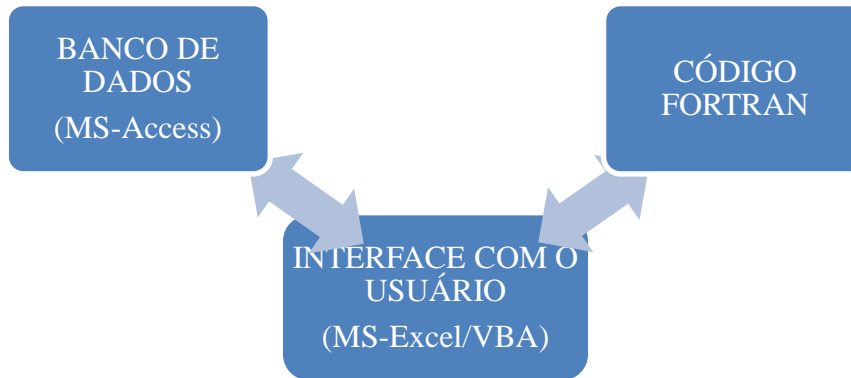


Figura 1.6 – Diagrama esquemática da estrutura das ferramentas computacionais desenvolvidas.



## CAPÍTULO 2 CONSTANTES FÍSICAS E PROPRIEDADES CRÍTICAS DE ÉSTERES PRESENTES NO BIODIESEL

### 2.1 Introdução

Para uma melhor exatidão em cálculos de propriedades de misturas, como é o caso do biodiesel, o conhecimento das propriedades físicas de seus componentes é imprescindível. No entanto, para algumas propriedades, como as propriedades críticas, por exemplo, não há dados experimentais disponíveis na literatura. Outras propriedades, como a temperatura normal de fusão ( $T_f$ ) e temperatura normal de ebulição ( $T_b$ ) apresentam dados experimentais para apenas alguns ésteres. Haja vista que um biodiesel pode ser formado por uma grande diversidade de ésteres, sejam eles metílicos ou etílicos, os quais podem apresentar geralmente de 6 até 26 carbonos em sua estrutura molecular que provém do ácido graxo, com nenhuma ou até quatro ligações duplas (CHANG; LIU, 2010; GERPEN et al., 2004; HOEKMAN et al., 2012; SU et al., 2011) é inevitável a estimativa de propriedades através de métodos preditivos, devido à dificuldade ou mesmo impossibilidade de obtenção de dados experimentais para diversos ésteres.

O conhecimento da temperatura normal de fusão ( $T_f$ ) dos ésteres metílicos e etílicos é de fundamental importância, pois tal propriedade é parâmetro necessário para cálculos de pontos de turvação de biodiesel. O ponto de turvação do biodiesel, do inglês *Cloud Point* (CP), é definido com o ponto em que a cristalização dos ésteres mais pesados começa a ocorrer. Tal fenômeno deve ser evitado, pois a presença de cristais no biodiesel afeta propriedades como viscosidade, volatilidade, fluidez e filtrabilidade (LOPES et al., 2008). Outra importância de se prever com exatidão o ponto de turvação do biodiesel é que ele apresenta forte correlação com outras propriedades importantes do biodiesel, como: PP<sup>1</sup>, CFPP<sup>2</sup> e LTFT<sup>3</sup> (DUNN; BAGBY, 1995; LOPES et al., 2008; SU et al., 2011). Além disso, neste trabalho, o conhecimento de  $T_f$  foi importante, pois tal propriedade foi utilizada como limite inferior nos cálculos preditivos de pressão de vapor.

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 da temperatura normal de ebulição do biodiesel (GOODRUM, 2002). A

---

<sup>1</sup> *Pour Point* (Ponto de Escoamento)

<sup>2</sup> *Cold Filter Plugging Point* (Temperatura Limite de Filtrabilidade)

<sup>3</sup> *Low Temperature Filterability Test* (Teste de Filtrabilidade a Baixas Temperaturas)

temperatura normal de ebulição é um parâmetro fundamental para a modelagem e simulação de processos de produção de biodiesel (SU; BAIRD, 2011), de processos de combustão e de atomização em motores diesel (AN et al., 2013; ANAND; SHARMA; MEHTA, 2011; MOHD YASIN et al., 2014; YUAN; HANSEN; ZHANG, 2005). Também é parâmetro de entrada para diversos modelos de propriedades críticas (AMBROSE, 1978; JOBACK; REID, 1987; LYDERSEN, 1955; MARRERO-MOREJON; PARDILLO-FONTDEVILA, 1999), pressão de vapor/entalpia de vaporização (LEE; KESLER, 1975; MOLLER, 2007; NANNOOLAL; RAREY; RAMJUGERNATH, 2008) e fator acêntrico (CHEN; DINIVAH; JENG, 1993; EDMINSTER, 1958; LEE; KESLER, 1975). Outra necessidade do conhecimento experimental ou de métodos que estimem precisamente  $T_b$  é a sua utilização em cálculos de equilíbrio líquido-vapor, em que tais parâmetros são utilizados como estimativas iniciais.

As constantes críticas (Temperatura Crítica –  $T_c$ ; Pressão Crítica –  $P_c$ ; Volume Crítico –  $V_c$ ) e o fator acêntrico ( $\omega$ ) são propriedades fundamentais para o entendimento do comportamento de fases de componentes puros e de misturas (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001). Tais propriedades são parâmetros-chave para o cálculo de outras propriedades quando modelos preditivos, baseados no princípio dos estados correspondentes, são utilizados (AN et al., 2013; ANAND; SHARMA; MEHTA, 2011; MOHD YASIN et al., 2014; POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001; SU et al., 2011). Além disso, tais parâmetros são importantes quando equações de estado cúbicas (EdEC's) são utilizadas em cálculos de propriedades e do equilíbrio de fases de componentes puros e misturas (LOPES et al., 2008; OLIVEIRA; RIBEIRO; COUTINHO, 2011; VALDERRAMA, 2003).

Há diversas metodologias para o cálculo das propriedades físicas mencionadas. No entanto, neste trabalho avaliaram-se apenas os modelos baseados no conceito de contribuição de grupos, pois esse tipo de procedimento necessita apenas do conhecimento da estrutura molecular do composto e, às vezes, de algumas propriedades básicas do componente, outra característica importante é que são de fácil aplicação. Além disso, quando comparada a outras metodologias, como a QSPR (*Quantitative Structure Property Relation*) e aplicação de redes neurais para estimativas de propriedades físicas, modelos de contribuição de grupos apresentam maior confiabilidade na predição de propriedades de componentes que não foram utilizados para estimativa dos parâmetros das correlações (NANNOOLAL, 2006). Para cálculo do fator acêntrico, modelos baseado no princípio dos estados correspondentes também foram avaliados.

Os modelos avaliados neste trabalho para a predição de  $T_f$ ,  $T_b$ , propriedade críticas ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$ ) e fator acêntrico são apresentados nas Tabelas 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4, respectivamente. Maiores detalhes dos métodos e grupos utilizados neste trabalho são mostrados no Apêndice B.

Tabela 2.1 – Métodos avaliados para a temperatura normal de fusão ( $T_f$ )

Método	Abreviatura	Tipo de Método	Parâmetros de Entrada
Joback-Reid (1984)	JR	CG <sup>1</sup>	EM <sup>2</sup>
Constantinou-Gani (1994)	CG	CG	EM
Marrero-Gani (2004)	MG	CG	EM
Ponce <i>et al.</i> (2013)	LZ	CG	EM

<sup>1</sup>Contribuição de Grupos / <sup>2</sup>Estrutura MolecularTabela 2.2 – Métodos avaliados para a temperatura normal de ebulição ( $T_b$ ).

Método	Abreviatura	Tipo de Método	Parâmetros de Entrada
Joback-Reid (1984)	JR	CG <sup>1</sup>	EM <sup>3</sup>
Stein-Brown (1994)	SB	CG	EM
Constantinou-Gani (1994)	CG	CG	EM
Marrero-Pardillo (1999)	MP	IG <sup>2</sup>	EM
Cordes-Rarey (2002)	CR	CG	EM
Marrero-Gani (2004)	MG	CG	EM
Nannoolal <i>et al.</i> (2004)	NL	CG /IG	EM

<sup>1</sup>Contribuição de Grupos / <sup>2</sup>Interação entre Grupos / <sup>3</sup>Estrutura MolecularTabela 2.3 – Métodos avaliados para a predição de propriedades críticas ( $T_c$ ,  $P_c$  e  $V_c$ ).

Método	Abreviatura	Tipo de Método	Parâmetros de Entrada	$T_c$	$P_c$	$V_c$
Riedel (1949)	RD	CG <sup>1</sup>	EM <sup>3</sup>	X		
Lydersen (1955)	LD	CG	EM, $T_b$	X	X	X
Ambrose (1978, 1979)	AB	CG	EM, $T_b$	X	X	X
Fedors (1982)	FD	CG	EM	X		
Joback (1984)	JB	CG	EM, $T_b$	X	X	X
Klincewicz-Reid (1984)	KR	CG	EM, $T_b$	X	X	X
Somayajulu (1989)	SJ	CG	EM, $T_b$	X	X	X
Constantinou-Gani (1994)	CG	CG	EM	X	X	X
Tu (1995)	TU	CG	EM	X		
Wilson-Jaspersen (1996)	WJ	CG	EM	X	X	
Marrero-Pardillo (1999)	MP	IG <sup>2</sup>	EM	X	X	
Marrero-Gani (2004)	MG	CG	EM	X	X	X
Nannoolal-Rarey-Ramjugernath (2007)	NL	GC/IG	EM	X	X	

<sup>1</sup>Contribuição de Grupos / <sup>2</sup>Interação entre Grupos / <sup>3</sup>Estrutura MolecularTabela 2.4 – Métodos avaliados para a predição do fator acêntrico ( $\omega$ ).

Método	Abreviatura	Tipo de Método	Parâmetros de Entrada
Edminster (1958)	ED	PEC <sup>1</sup>	$T_b$ e $T_c$
Rudkin (1961)	RK	PEC	$T_b$ , $T_c$ , $P_c$
Lee-Kesler (1975)	LK	PEC	$T_b$ , $T_c$ , $P_c$
Ambrose-Walton (1989)	AW	PEC	$T_b$ , $T_c$ , $P_c$
Han-Peng (1993)	HP	CG <sup>2</sup>	EM <sup>3</sup>
Chen-Dinivahi-Jeng (1993)	CH	PEC	$T_b$ , $T_c$ , $P_c$
Constantinou-Gani (1994)	CG	CG	EM
Shouzhi-Yuanyuan-Ma (2005)	SM	CG/PEC	EM, $T_b$

<sup>1</sup>Princípio do Estados Correspondentes/ <sup>2</sup>Contribuição de Grupos / <sup>3</sup>Estrutura Molecular

Como os ésteres presentes no biodiesel, conforme já comentado, não apresentam dados experimentais de propriedades críticas e de fator acêntrico disponíveis, uma forma

indireta de avaliação de tais propriedades deve ser utilizada. Diversas metodologias foram propostas na literatura para estimativa das propriedades críticas de componentes de biodiesel.

No trabalho de Anand, Sharma e Mehta (2011), os autores avaliaram três modelos para  $T_b$  (Meissner, JR e CG), cinco para  $T_c$  (FD, JR, KR e CG), quatro para  $P_c$  (LD, JR, Eduljee e CG) e cinco para  $\omega$  (ED, Reid, CG, AW e LK). Os autores comentam e comparam os valores de  $T_c$  e  $P_c$  preditos com dados experimentais de três ésteres metílicos, sendo que, tais tipos de dados não estão disponíveis na literatura. Após a escolha dos modelos, os autores do trabalho aplicam as propriedades, calculadas pelos métodos escolhidos, em modelos de pressão de vapor ( $P^{vapor}$ ), entalpia de vaporização ( $\Delta H^l$ ), capacidade calorífica ( $C_p$ ) e condutividade térmica ( $\lambda$ ). Posteriormente, os autores aplicaram a regra de Kay (KAY, 1936) para estimar as propriedades de 10 tipos de biodieseis. Os métodos indicados pelos autores foram: CG para  $T_b$ , LD ou JR para  $T_c$ , LD para  $P_c$  e LK para  $\omega$ .

AN *et al.* (2013) utilizaram os métodos de JR e a correlação de Yuan, Hansen e Zhang (2005) para  $T_b$ ; os métodos de JR e AB para as propriedades críticas ( $T_c$ ,  $P_c$  e  $V_c$ ), além do método FD para  $T_c$ ; e os métodos de LK e AW para o cálculo do fator acêntrico. Depois os autores compararam os valores calculados pelos respectivos métodos com valores tabulados (DAUBERT; DANNER, 1989) para o metil oleato (ME-C18:1). Posteriormente, com os métodos escolhidos, calcularam diversas propriedades (pressão de vapor, densidade, entalpia de vaporização, dentre outras) utilizando modelos baseados no princípio dos estados correspondentes e compararam os valores preditos com correlações, para cinco ésteres metílicos (ME-C16:0, ME-C18:0, ME-C18:1, ME-C18:2 e ME-C18:3) da mesma base de dados. Os métodos sugeridos pelos autores para as propriedades críticas de metil ésteres são AB (para  $T_c$  e  $P_c$ ) e JR (para  $V_c$ ).

A metodologia utilizada pelos autores dos trabalhos comentados nos últimos dois parágrafos (AN *et al.*, 2013; ANAND; SHARMA; MEHTA, 2011) podem acarretar em uma escolha não muito confiável, pois, além dos autores terem avaliados poucos modelos, eles compararam com valores que provavelmente foram estimados através de alguma outra forma, pois não há dados experimentais de propriedades críticas, para os componentes avaliados, disponíveis. Além disso, esses autores “validaram” suas sugestões com modelos que se ajustam bem para componentes apolares ou fracamente polares (POLING; PRAUSNITZ; O’CONNELL, 2001), como é o caso dos ésteres metílicos. Ou seja, tais modelos sugeridos podem acarretar em grandes erros em outros tipos de cálculos, como o cálculo utilizando equações de estado cúbicas, por exemplo.

Outra metodologia utilizada por alguns autores foi avaliar métodos de contribuição de grupos em equações de estado cúbicas, como Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972), Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976), CPA (KONTOGEOGRIS et al., 2006), VTPR (SCHMID; SCHEDEMANN; GMEHLING, 2014), dentre outras equações, para cálculo de diversas propriedades, como densidade (CAVALCANTE, 2010; PRATAS et al., 2011a; SCHEDEMANN et al., 2013), pressão de vapor (DIAZ, 2012; LOPES et al., 2008) e equilíbrio líquido-vapor (ELV) (ARVELOS et al., 2014; OLIVEIRA; QUEIMADA; COUTINHO, 2010). Muitos desses autores não só avaliaram os métodos, mas estimaram valores de dados  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  através da regressão de dados experimentais de densidade e de pressão de vapor, calculados com a equação de estado estudada. Essa metodologia é duvidosa, principalmente para as equações de SRK e PR, pois os parâmetros de tais equações foram gerados a partir de dados ELV de hidrocarbonetos, ou seja, resultados bons para tais equações podem gerar erros consideráveis em cálculos de outras propriedades utilizando outros modelos.

García *et al.* (2012) avaliaram três pacotes de  $T_b$  e propriedades críticas diferentes, a partir da comparação entre densidades experimentais de 20 ésteres metílicos e etílicos (para  $T=288,15$  K) utilizando a equação de Rackett (1970) modificada por Spencer e Danner (1972) (Equação 2.1), utilizando para o cálculo do fator de compressibilidade ( $Z_{RA}$ ) a equação proposta por Soave (1995) (Equação 2.2). As equações utilizadas pelos autores são mostradas a seguir:

$$\rho = \frac{MM}{\frac{RT_c Z_{RA}}{P_c} \left[ 1 + \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{2}{7}} \right]} \quad (2.1)$$

$$Z_{RA} = 0,2908 - 0,099\omega + 0,04\omega^2 \quad (2.2)$$

Onde  $MM$  é a massa molar do componente;  $R$  é a constante dos gases ideais e  $T$  é a temperatura. A unidade da densidade ( $\rho$ ) depende do valor de  $R$  utilizado.

Os pacotes de propriedades avaliados por García *et al.* (2012) são os mostrados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Pacotes de propriedades avaliados por García *et al.* (2012).

Propriedade	Pacote 1	Pacote 2	Pacote 3
T <sub>b</sub>	Constantinou e Gani (1994)	Marrero e Pardillo (1999)	Yuan-Hansen-Zhang (2005)
T <sub>c</sub>	Constantinou e Gani (1994)	Marrero e Pardillo (1999)	Ambrose(1978, 1979)
P <sub>c</sub>	Wilson e Jasperson (1996)	Wilson e Jasperson (1996)	Ambrose(1978, 1979)
V <sub>c</sub>	Constantinou e Gani (1994)	Marrero e Pardillo (1999)	Joback (1984)
ω	Lee e Kesler (1975)	Lee e Kesler (1975)	Lee e Kesler (1975)

Os autores também avaliaram os métodos estudados utilizando dados de densidades experimentais de biodieseis metílicos e etílicos. Para isso, os autores aplicaram as regras de misturas de Lee-Kesler (LEE; KESLER, 1975) para o cálculo das propriedades críticas e consideraram o biodiesel um pseudo-componente. Os pacotes 1 e 2 apresentaram melhores resultados e são os recomendados pelos autores.

A equação de Rackett modificada por Spencer e Danner (1972) foi avaliada em seu trabalho original para diversos tipos de compostos (apolares e polares). O erro relativo médio observado foi de 0,74% para 800 dados experimentais de 64 componentes diferentes. Quando dados de  $Z_{RA}$  experimentais não estão disponíveis algumas correlações podem ser utilizadas, como a proposta por Yamada e Gunn (1973). No entanto, para componentes maiores, ou seja, com valores altos de  $\omega$ , a correlação que apresenta melhores resultados é a proposta por Soave (1995) (Equação 2.2), por isso tal correlação foi utilizada por García *et al.* (2012).

Com isso, pode-se concluir que a metodologia utilizada por García *et al.* (2012) apresenta uma boa forma de avaliar os métodos de propriedades críticas de componentes quando dados experimentais não são disponíveis, pois a equação de Rackett apresentam boa concordância com os dados experimentais para vários tipos de componentes (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987).

## 2.2 Metodologia

### 2.2.1 Avaliação dos Modelos Preditivos para a Temperatura Normal de Fusão e Temperatura Normal de Ebulição para Ésteres Metílicos e Etílicos

Como a  $T_f$  e  $T_b$  apresentam dados experimentais para alguns ésteres metílicos e etílicos presentes no biodiesel na literatura, os modelos foram avaliados de forma direta através do desvio médio absoluto (DMA) e desvio médio absoluto relativo (DMRA):

$$DMA = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{calc}}| \quad (2.3)$$

$$DMRA = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{calc}}}{X_i^{\text{exp}}} \right| \quad (2.4)$$

Onde  $X$  é a propriedade a ser avaliada,  $n$  é o número de dados experimentais e os sobrescritos “*exp*” e “*calc*” indicam a propriedade experimental e calculada, respectivamente.

Os quatro métodos de  $T_f$  (Tabela 2.1) e os sete métodos de  $T_b$  (Tabela 2.2) foram comparados com dados coletados na literatura, os quais estão no banco de dados desenvolvido. Maiores detalhes da base de dados construída encontram-se no Capítulo 1 e no Apêndice A.

### 2.2.2 Avaliação dos Modelos Preditivos para Propriedades Críticas e Fator Acêntrico de Ésteres Metílicos e Etlílicos

A metodologia utilizada neste trabalho para a avaliação das propriedades críticas e do fator acêntrico foi similar à utilizada por García *et al.* (2012), que foi descrita na seção 2.1. Porém, mais abrangente, pois no total foram avaliados 7 métodos para a  $T_b$ , 13 métodos para  $T_c$ , 10 métodos para  $P_c$ , 9 métodos para  $V_c$  e 8 métodos para  $\omega$ . O termo “pacote” de propriedade definido por García *et al.* (2012) refere-se à uma combinação entre às seguintes propriedades:  $T_b$ ,  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$  e  $\omega$ . Neste trabalho, este termo refere-se à combinação entre as propriedades  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  apenas. Essa diferença ocorre, pois  $T_b$  foi avaliado anteriormente, conforme disposto na seção 2.2.1 e  $V_c$  foi avaliado após a escolha do melhor pacote de propriedades ( $T_c - P_c - \omega$ ).

Todas as combinações possíveis foram avaliadas entre  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$ . Com isso, um total de 1040 pacotes entre  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  foram avaliados. Todos os pacotes foram aplicados às Equações 2.1 e 2.2 e, posteriormente, foram comparados com dados experimentais (PRATAS *et al.*, 2010, 2011b). A base de dados utilizada para avaliar as propriedades críticas é composta por 373 dados experimentais de 15 ésteres metílicos e 10 ésteres etlílicos, os quais estão numa faixa de temperatura de 278,15 a 373,15 K. O fluxograma desse procedimento é dado na Figura 2.1. Posteriormente, com  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  escolhidos aplicou-se a equação de Rackett modificada por Spencer e Danner (1972) (Equação 2.5) para os 9 métodos de  $V_c$ , para então escolher o melhor método.

$$\rho = \frac{MM}{V_c Z_{RA} \left[ 1 + \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{2}{7}} \right]} \quad (2.5)$$

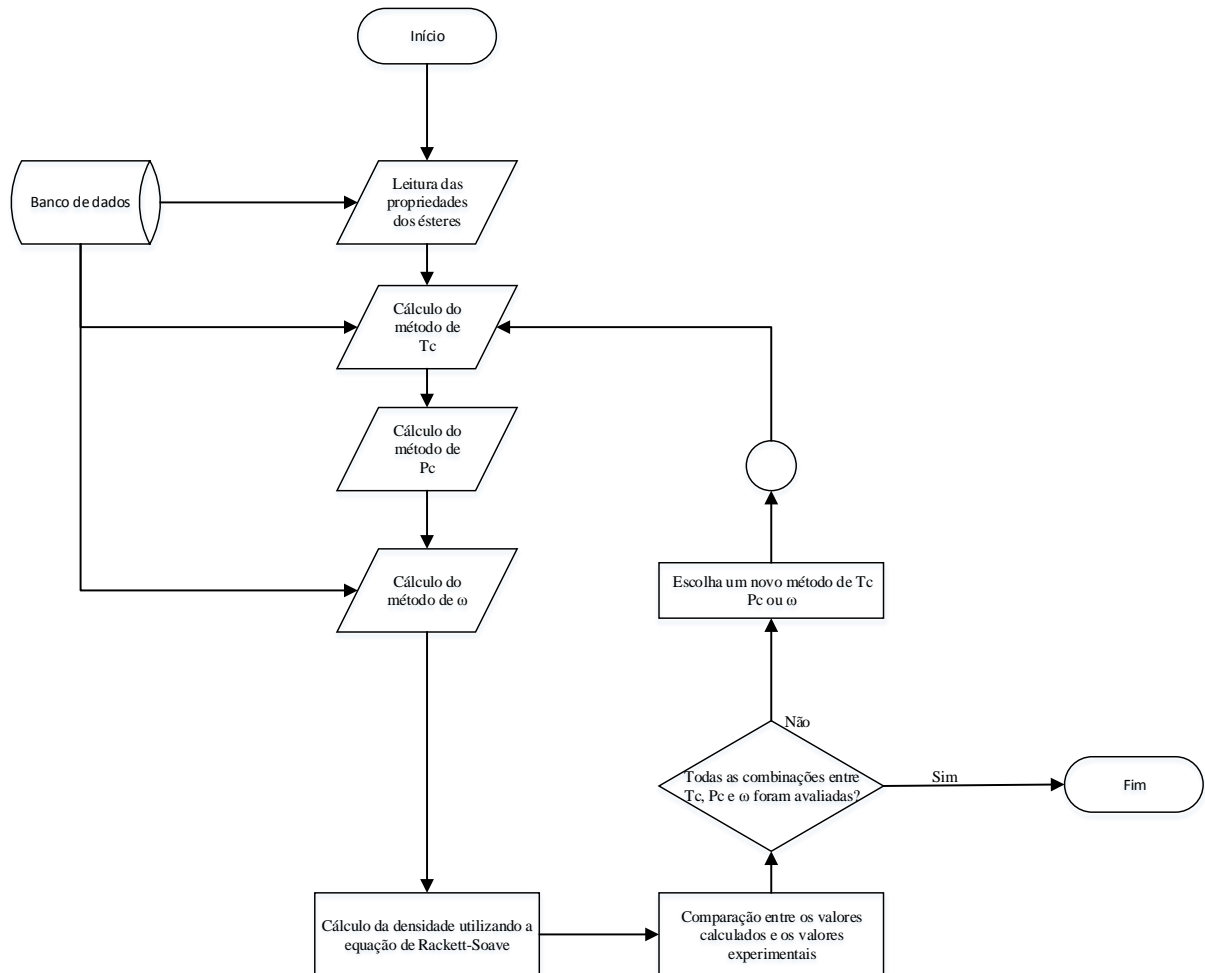


Figura 2.1 – Fluxograma da metodologia utilizada para a escolha dos métodos de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$ .

Um ponto importante é que no caso de métodos que não diferenciam isômeros, dois métodos foram escolhidos, um para ésteres metílicos e outro para ésteres etílicos. Em resumo, as etapas para avaliação dos métodos foram:

- Comparação direta dos valores calculados através dos 7 métodos de  $T_b$ ;
- Com o(s) método(s) escolhidos de  $T_b$  calcularam-se as propriedades críticas e fator acêntrico através dos métodos das Tabelas 2.3 e 2.4 para todos os ésteres do banco de dados (Capítulo 1);



- c) Todas as combinações possíveis entre  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  foram aplicadas às Equações 2.1 e 2.2 (Equações de Rackett-Soave) e comparados aos valores experimentais;
- d) Através do *DMRA*, *DMRA* os melhores métodos foram classificados em ordem crescente de *DMRA*;
- e) Avaliou-se a consistência dos métodos calculados e escolheu-se os devidos pacotes para ésteres metílicos e ésteres etílicos, no caso de métodos que não diferenciavam isômeros;
- f) Com os pacotes ( $T_c$ - $P_c$ - $\omega$ ) escolhidos, avaliaram-se os 9 métodos de  $V_c$  (Tabela 2.3) aplicando-os na equação de Rackett modificada por Spencer e Danner (1972) (Equação 2.5). O critério para a escolha do método de  $V_c$  foi o mesmo para os pacotes de propriedades.

É importante mencionar que na metodologia utilizada todas as propriedades foram avaliadas comparando as densidades calculadas com os valores experimentais de ésteres puros. No trabalho de García *et al.* (2012) a avaliação foi feita utilizando dados de ésteres e biodieseis, o que pode influenciar na escolha rigorosa dos métodos. Com o intuito de validar os métodos escolhidos, modelos preditivos que utilizam  $T_b$ ,  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$  e  $\omega$  como parâmetros de entrada foram comparados com dados experimentais de densidade (Capítulo 3), viscosidade (Capítulo 4) e pressão de vapor (Capítulo 5). Foram utilizados valores de ésteres puros e suas misturas (biodieseis). No Capítulo 6, foram avaliadas diversas propriedades utilizando as EdEC's de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong para ésteres puros e biodieseis.

Um tipo especial de ésteres são os hidroxí-ésteres, os quais apresentam um grupo hidroxila como ramificação. Biodieseis que apresentam componentes desse tipo em grandes quantidade são provenientes da mamona e da lesquerella (KNOTHE; CERMAK; EVANGELISTA, 2012; MOSER; CERMAK; ISBELL, 2008). No entanto, não há dados de densidades experimentais para esse tipo de éster na literatura. Além disso, como tais componentes não apresentam comportamento similar aos ésteres de biodieseis convencionais, suas propriedades devem ser avaliadas separadamente.

Com isso, dados pseudo-experimentais foram gerados a partir dos dados de biodiesel de mamona mensurados por Cavalcante (2010). A composição de ésteres do biodiesel de mamona avaliado por este autor e os dados experimentais seguem nas Tabelas 2.6 e 2.7, respectivamente.

Tabela 2.6 – Composição do biodiesel de mamona estudado por Cavalcante (2010)

<b>Componente</b>	<b>Fração Mássica</b>
ME-C16:0	0,1540
ME-C16:1	0,0034
ME-C18:0	0,0092
ME-C18:1	0,0461
ME-C18:1,OH	0,8625
ME-C18:2	0,0546
ME-C18:3	0,0041
ME-C20:0	0,0001
ME-C20:1	0,0045

Os dados pseudo-experimentais foram gerados utilizando correlações lineares de densidade em função da temperatura (Equação 2.6) que estão disponíveis na literatura (PRATAS et al., 2010, 2011b) e com a consideração de que o biodiesel é uma mistura ideal, ou seja, sua densidade é igual a média ponderada das densidades de seus componentes. O biodiesel pode ser considerado uma mistura idealizada devido ao fato de ser formado por componentes similares (PRATAS et al., 2011c).

$$\rho = A + BT \quad (2.6)$$

Os coeficientes A e B encontrados na literatura, para diversos ésteres metílicos e etílicos, estão no banco de dados desenvolvido.

Os valores calculados dos dados pseudo-experimentais do metil ricinoleato (ME-C18:1,OH) se encontram na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Dados experimentais do biodiesel de mamona avaliado por Cavalcante (2010) e dados pseudo-experimentais para o metil ricinoleato.

<b>Temperatura [K]</b>	<b>Densidade do Biodiesel de Mamona [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Densidade do ME-C18:1,OH [g/cm<sup>3</sup>]</b>
288,2	924,94	931,95
293,2	921,32	928,34
298,2	917,68	924,70
303,1	914,04	921,06
308,2	910,37	917,39
313,2	906,71	913,72
318,2	903,04	910,05
323,2	899,36	906,36
328,2	895,67	902,66
333,2	891,97	898,95
338,2	888,26	895,23
343,2	884,55	891,51
348,2	880,82	887,77
353,2	877,10	884,04

Temperatura [K]	Densidade do Biodiesel de Mamona [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidade do ME-C18:1,OH [g/cm <sup>3</sup> ]
358,2	873,37	880,29
363,1	869,66	876,57

O mesmo procedimento aplicado na seção 2.2.2 para ésteres comuns foi aplicado aos dados pseudo-experimentais do metil ricinoleato, com o intuito de avaliar o melhor pacote de propriedades de hidroxí-ésteres.

## 2.3 Resultados e Discussões

### 2.3.1 Temperatura Normal de Fusão e Temperatura Normal de Ebulição

Os métodos apresentados na Tabela 2.1 foram utilizados para comparar seus valores preditos com dados experimentais encontrados na literatura. Os dados experimentais utilizados para a comparação foram os mensurados por Knothe e Dunn (2009). No trabalho desses autores, diversos ácidos graxo, ésteres e triacilgliceróis, com cadeia carbônica do ácido graxo variando entre 8 e 24 carbonos, tiveram suas temperaturas normal de fusão medidas através da técnica de varredura diferencial de calorimetria. Dos 82 componentes presentes no banco de dados desenvolvido neste projeto, esta referência apresenta dados experimentais para 57 (28 ésteres metílicos e 29 ésteres etílicos). Com isso, é necessário avaliar o melhor método para predizer os valores dos outros componentes do banco de dados.

Nas Tabelas C.1. e C.2 (Apêndice C) encontram-se os dados experimentais (KNOTHE; DUNN, 2009), os valores calculados pelos métodos avaliados e seus respectivos desvios absolutos e desvios relativos para os ésteres metílicos e etílicos, respectivamente. Os desvios médios relativos absolutos entre os dados experimentais e os valores calculados pelos métodos avaliados estão ilustrados nos Gráficos 2.1 e 2.2 para os ésteres metílicos e etílicos, respectivamente.

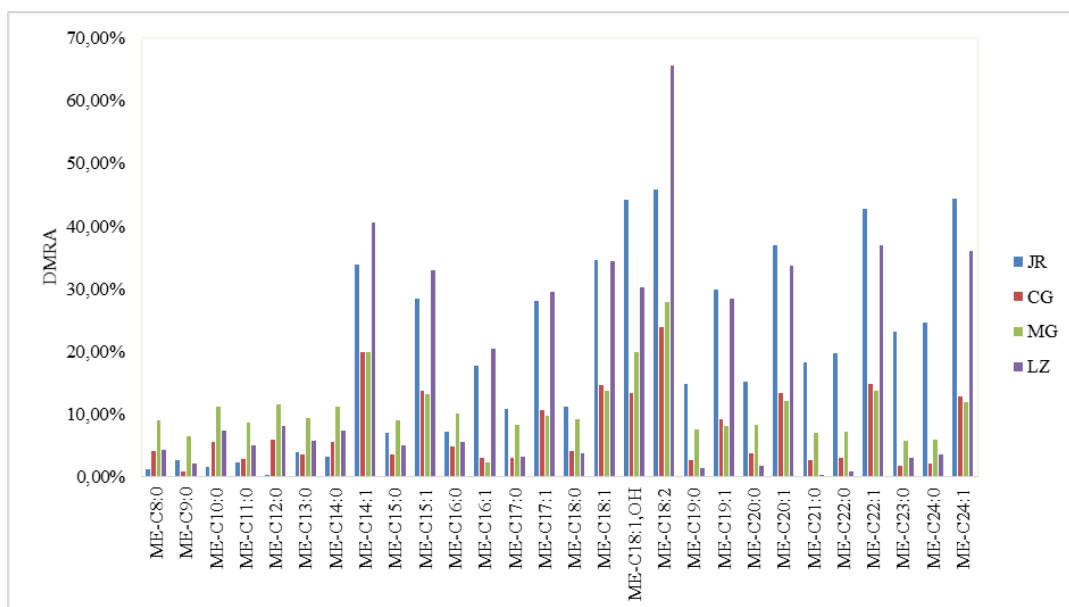


Gráfico 2.1 – Desvios médios relativos absolutos entre os métodos avaliados da Tabela 2.1 e os dados experimentais (KNOTHE; DUNN, 2009) de  $T_f$  para os ésteres metílicos avaliados.

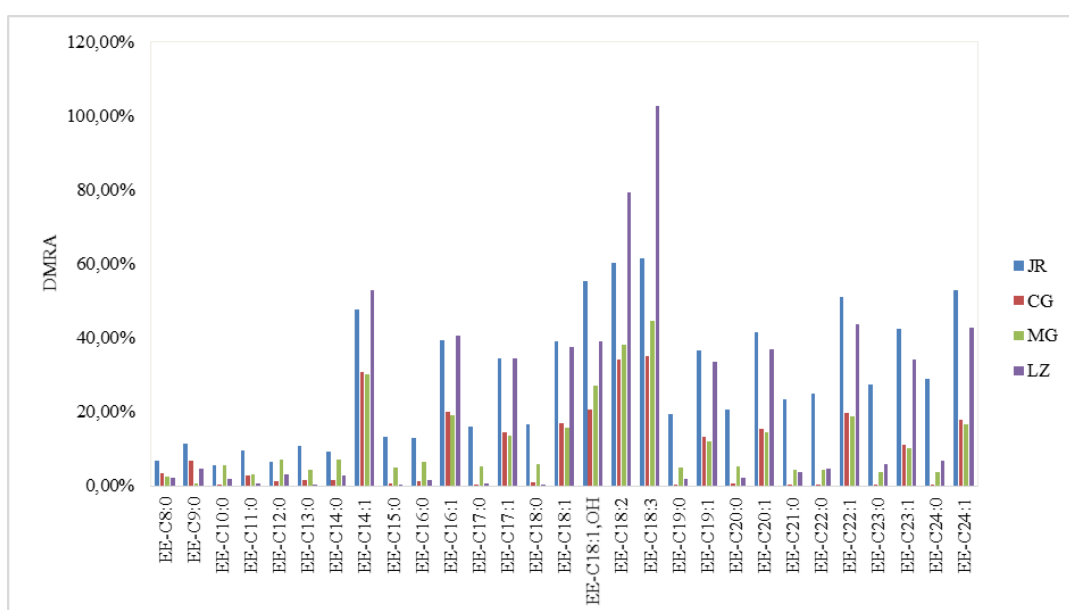


Gráfico 2.2 – Desvios médios relativos absolutos entre os métodos avaliados da Tabela 2.1 e os dados experimentais (KNOTHE; DUNN, 2009) de  $T_f$  para os ésteres etílicos avaliados.

A partir da interpretação dos resultados dos Gráficos 2.1 e 2.2, pode-se notar que os métodos avaliados apresentam desvios abaixo de 10% para ésteres metílicos saturados com até 14 carbonos na cadeia proveniente do ácido. Para esta faixa, o método de Joback-Reid (JR) é o que apresenta melhores previsões ( $DMRA = 2,14\%$ ). No entanto, à medida que o número de carbonos cresce os valores calculados com este método se afastam ainda mais do valor experimental. No geral, para ésteres metílicos saturados, o método que apresentou melhores resultados foi o de CG ( $DMRA=3,48\%$ ), seguido por LZ ( $DMRA=4,00\%$ ), MG ( $DMRA=8,55\%$ ) e JR ( $DMRA=9,82\%$ ). Para os ésteres etílicos saturados o comportamento foi um pouco

diferente. O método de JR não apresentou bons resultados, tendo os valores acima de 6,00%. O melhor método novamente foi o de CG ( $DMRA=1,29\%$ ), seguido por LZ ( $DMRA=2,55\%$ ) e MG ( $DMRA=4,68\%$ ).

Para os ésteres insaturados, como pode ser observado nos Gráficos 2.1 e 2.2 os métodos não apresentaram bons resultados. Os desvios médios relativos absolutos para o método de JR foram todos maiores que 17,75% (ME-C16:1), chegando até a 61,63% (EE-C18:3). Os  $DMRA$ 's para este método foram de 35,18% para os ésteres metílicos insaturados e 46,90% para os ésteres etílicos insaturados. Os métodos de CG e MG foram os melhores métodos para a predição de  $T_f$  de ésteres metílicos e etílicos insaturados. O método de CG obteve  $DMRA=13,54\%$  (ésteres metílicos insaturados) e  $DMRA=20,82\%$  (ésteres etílicos insaturados), enquanto o método de MG obteve  $DMRA$ 's iguais a 13,84% e 21,74% para ésteres metílicos insaturados e ésteres etílicos insaturados, respectivamente. O método de LZ, assim como o método de JR, não apresentou bons, obtendo um  $DMRA$  igual a 42,03%. Um resumo dessa discussão se encontra na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Desvio médio relativo absoluto dos métodos avaliados para  $T_f$  classificados por tipos de componentes.

Tipo de Éster	Desvio Médio Relativo Absoluto [%]			
	JB	CG	MG	LZ
Metílicos Saturados	9,82	3,48	8,55	4,00
Metílicos Insaturados	33,28	13,47	14,07	35,09
Etílicos Saturados	29,03	1,29	4,68	2,55
Etílicos Insaturados	61,63	20,82	21,74	48,18
<b>Média Metílicos</b>	28,51	7,43	10,63	16,31
<b>Média Etílicos</b>	19,77	9,37	11,74	21,43
<b>Média Total</b>	24,22	8,42	11,19	18,91

Como os métodos de contribuição de grupos avaliados não apresentaram resultados razoáveis, principalmente para os ésteres insaturados, e como há uma quantidade razoável disponível de dados experimentais (KNOTHE; DUNN, 2009), uma correlação foi desenvolvida para os diversos tipos de ésteres avaliados neste trabalho.

A nova correlação desenvolvida foi baseada no trabalho de Yalkowsky, Krzyzaniak e Myrdal (1994), onde os autores sugerem uma relação simples entre  $T_f$  e  $T_b$ . No entanto, primeiramente foram avaliados os métodos de predição de  $T_b$  mostrados na Tabela 2.2, pois para diversos ésteres o valor de tal propriedade não está disponível na literatura.

Os dados experimentais utilizados para a comparação dos modelos foram os encontrados em Graboski e McCormick (1998) e Santander et al. (2012). Os valores dos dados experimentais, valores preditos pelos métodos avaliados e os  $DMA$  e  $DMRA$ 's para cada método se encontram na Tabela C.3 (Apêndice C). Como poucos dados foram encontrados (9 para

ésteres metílicos e 7 para ésteres etílicos) não foi feita nenhuma separação entre saturados e insaturados. O Gráfico 2.3 mostra os desvios relativos ( $DR^4$ ) obtidos por cada método.

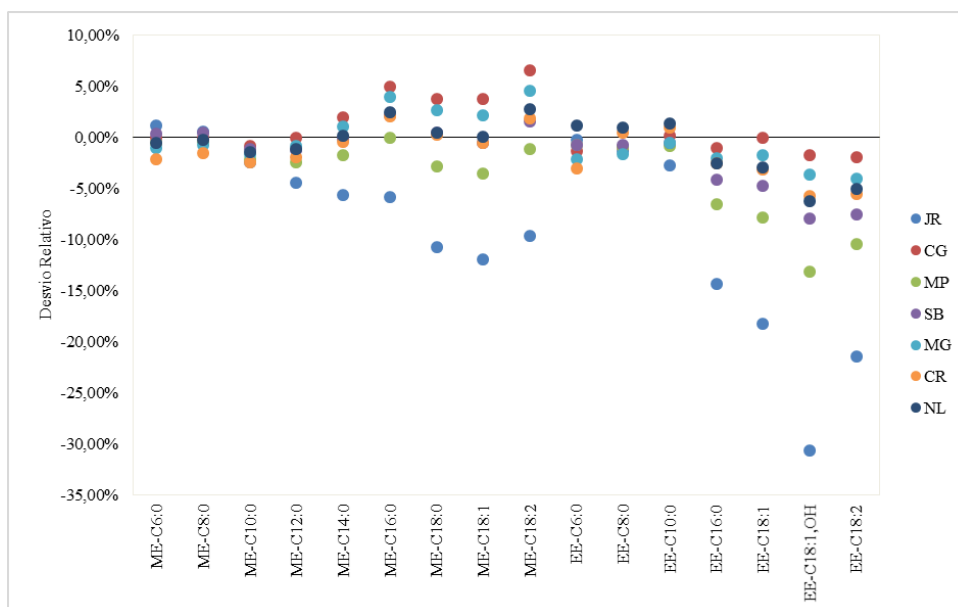


Gráfico 2.3 – Desvios relativos para os modelos de  $T_b$  avaliados.

Como pode ser observado no Gráfico 2.3 e na Tabela B.3, os métodos de MP, CG, SB, MG, CR e NL apresentam os melhores resultados para ésteres metílicos. No entanto, para ésteres etílicos, os modelos de SB, MP, CR e NL apresentaram desvios maiores que 5% em alguns casos. Os  $DMRA$ 's dos métodos avaliados por classe de éster (metílico ou etílico) estão apresentados na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 – Desvios médios relativos absolutos dos métodos avaliados para  $T_b$

Classe de Éster	Desvio Médio Relativo Absoluto [%]						
	JR	CG	SB	MP	MG	CR	NL
Metílicos (9 dados experimentais)	5,84	2,44	0,91	1,65	2,08	1,48	1,04
Etílicos (7 dados experimentais)	12,70	0,99	5,76	3,75	2,23	3,01	2,91
<b>Média (16 dados experimentais)</b>	<b>8,84</b>	<b>1,80</b>	<b>2,15</b>	<b>3,45</b>	<b>2,15</b>	<b>2,15</b>	<b>1,86</b>

Com os resultados da Tabela 2.9, intuitivamente o método escolhido para os ésteres metílicos seria o método de SB e para os ésteres etílicos seria o de CG. No entanto, analisando o comportamento dos dois métodos para os ésteres metílicos e etílicos (Gráfico 2.4) nota-se um comportamento inconsistente, pois a partir de uma dada região, a temperatura normal de ebulição dos ésteres metílicos passaria a ser mais alta que a dos ésteres etílicos. O que é falso,

<sup>4</sup>  $DR = \frac{x_{exp} - x_{calc}}{x_{exp}}$ , onde  $X$  é a variável avaliada e os sobrescritos “ $exp$ ” e “ $calc$ ” referem-se ao valor experimental e calculado, respectivamente.

pois como pode ser observado nos próprios dados experimentais avaliados, um éster etílico com o mesmo número de carbono, na cadeia que provém do ácido graxo, de um éster metílico apresenta maior valor de  $T_b$ . Isso segue a regra de  $T_b$  para compostos de mesma função orgânica, em que a temperatura normal de ebulição tende a aumentar com o aumento da massa molecular (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

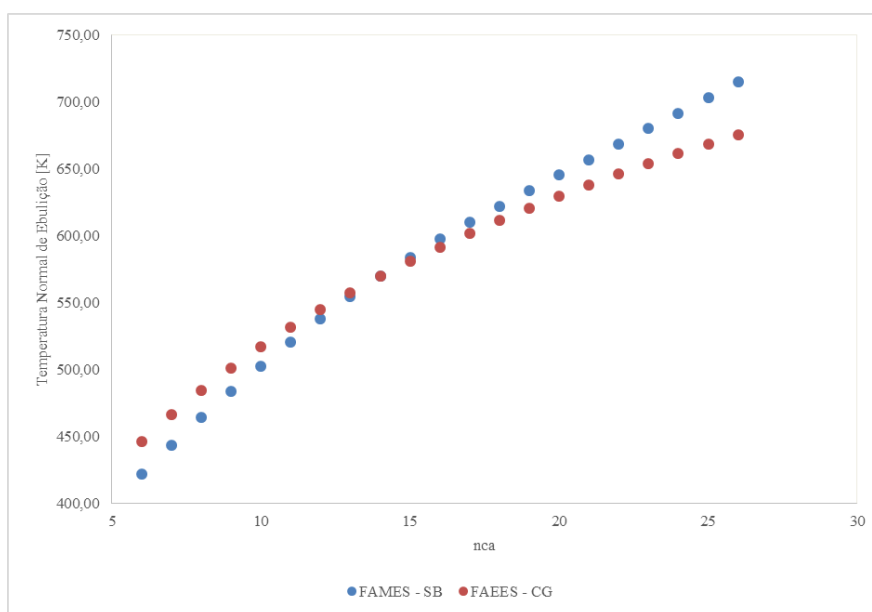


Gráfico 2.4 – Temperatura normal de ebulição para ésteres metílicos (SB) e ésteres etílicos (CG).

Após analisar a Tabela 2.9 e avaliar métodos que apresentassem consistência nos valores de  $T_b$ , escolheu-se o método de de CG para  $T_b$  de ésteres metílicos e o de MG para ésteres etílicos. O método escolhido para ésteres metílicos está de acordo com a sugestão de (GARCÍA et al., 2012; SU et al., 2011). O comportamento dos valores preditos para todos os ésteres presentes no banco de dados desenvolvido utilizando o método de CG (metílicos) e MG (etílicos) é apresentado no Gráfico 2.5.

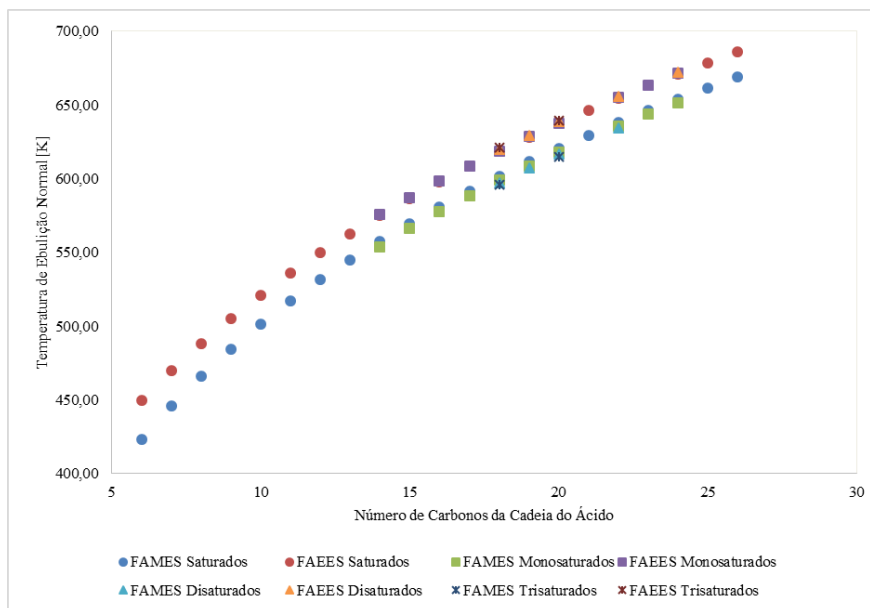


Gráfico 2.5 – Comportamento de  $T_b$  com o número de carbonos da cadeia proveniente do ácido para os ésteres metílicos (FAMES), calculados pelo método de CG, e para os ésteres etílicos, calculados pelo método de MG.

Os valores experimentais de  $T_b$  apresentados na Tabela B.3, juntamente com os preditos por CG (ésteres metílicos) e MG (ésteres etílicos) para os ésteres que não apresentam dados experimentais, foram utilizados neste trabalho nos cálculos que necessitaram de tal propriedade. Os valores de  $T_b$  sugeridos, e utilizados neste trabalho, encontram-se na Tabela D.1 (Apêndice D).

A partir dos valores de  $T_b$  da Tabela D.1 e com os dados experimentais de  $T_f$  foram desenvolvidas correlações de  $T_f$  em função de  $nca$  (número de carbonos na cadeia carbônica proveniente do ácido graxo). As correlações foram desenvolvidas para cada tipo de componente, divididos nas seguintes classes:

- a) Ésteres metílicos saturados com  $nca$  ímpar;
- b) Ésteres metílicos saturados com  $nca$  par;
- c) Ésteres etílicos saturados com  $nca$  ímpar;
- d) Ésteres etílicos saturados com  $nca$  par;
- e) Ésteres metílicos monoinsaturados;
- f) Ésteres etílicos monoinsaturados;
- g) Ésteres poli-insaturados;
- h) Hidroxi-ésteres.

Para os ésteres que se enquadram nas classificações (a)-(d) foram criadas correlações baseadas apenas em  $nca$ , pois alguns autores (BOMMEL; OONK; MILTENBURG,



2004; LOPES et al., 2008) apresentaram resultado satisfatório para esse tipo de correlação. Nos Gráficos 2.6 e 2.7 são ilustrados o comportamento dos dados experimentais com  $nca$  e as curvas geradas pelas correlações propostas.

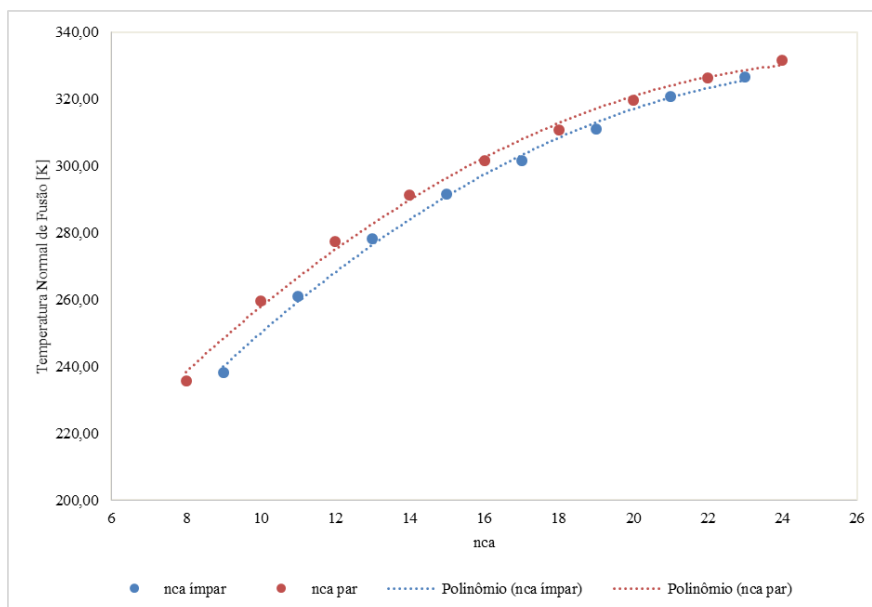


Gráfico 2.6 – Temperatura normal de fusão para ésteres metílicos saturados com  $nca$  ímpar e  $nca$  par.

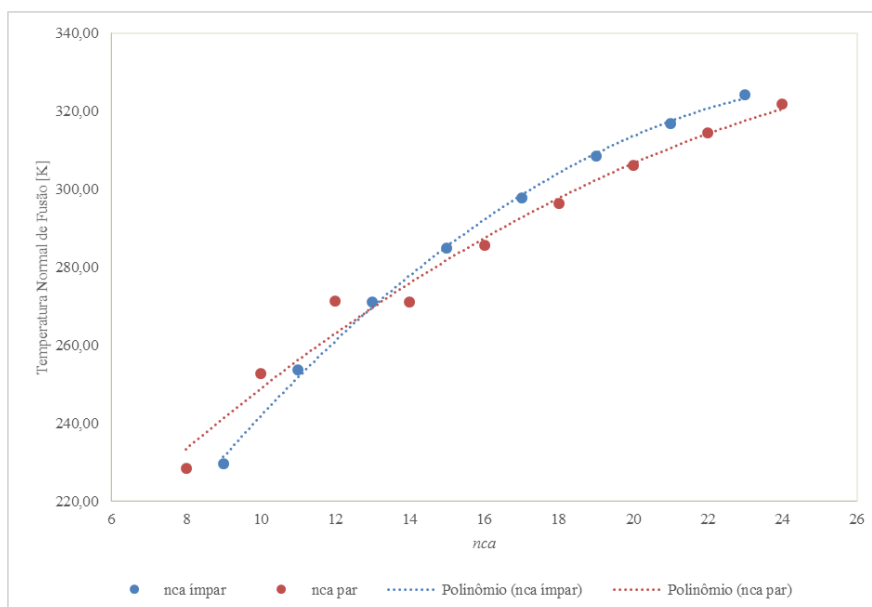


Gráfico 2.7 – Temperatura normal de fusão para ésteres etílicos saturados com  $nca$  ímpar e  $nca$  par.

As correlações representadas pelas curvas dos Gráficos 2.6 e 2.7 são dadas pelas Equações 2.6 – 2.9:

a) Correlação de  $T_f$  para ésteres metílicos saturados com  $nca$  ímpar

$$T_f[\text{K}] = -0,2846nca^2 + 14,842nca + 137,9 \quad (2.6)$$

b) Correlação de  $T_f$  para ésteres metílicos saturados com  $nca$  par

$$T_f[\text{K}] = -0,2987nca^2 + 15,665nca + 123,25 \quad (2.7)$$

c) Correlação de  $T_f$  para ésteres etílicos saturados com  $nca$  ímpar

$$T_f[\text{K}] = -0,3041nca^2 + 16,301nca + 109,27 \quad (2.8)$$

d) Correlação de  $T_f$  para ésteres etílicos saturados com  $nca$  par

$$T_f[\text{K}] = -0,1636nca^2 + 10,681nca + 158,44 \quad (2.9)$$

Analisando o comportamento dos Gráficos, há uma certa dúvida quanto à qualidade dos dados experimentais dos ésteres EE-C8:0, EE-C10:0 e EE-C12:0. No entanto, mesmo assim esses dados foram utilizados na correlação de  $T_f$  para ésteres etílicos com  $nca$  par (Equação 2.9). Para os demais tipos de componentes, as seguintes relações entre  $T_f$  e  $T_b$  foram encontradas:

e) Relação entre  $T_f$  e  $T_b$  para ésteres metílicos monoinsaturados

$$\frac{T_f}{T_b} = 0,0001nca + 0,4205 \quad (2.10)$$

f) Relação entre  $T_f$  e  $T_b$  para ésteres etílicos monoinsaturados

$$\frac{T_f}{T_b} = 0,0038nca + 0,3353 \quad (2.11)$$

g) Relação entre  $T_f$  e  $T_b$  para ésteres metílicos e etílicos poli-insaturados

$$\frac{T_f}{T_b} = 0,35453 \quad (2.12)$$

h) Relação entre  $T_f$  e  $T_b$  para hidroxi-ésteres

$$\frac{T_f}{T_b} = 0,4212 \quad (2.13)$$

A partir dos valores de *DMRA*'s obtidos com as correlações criadas, os quais seguem na Tabela 2.10, conclui-se que tais correlações podem ser utilizadas com confiança para o cálculo da temperatura normal de fusão de ésteres metílicos e etílicos. É importante mencionar que mesmo se tratando de correlações, eventuais extrapolações seriam confiáveis, pois a relação entre  $T_f$  e  $T_b$  não varia muito de um éster para outro. Na Tabela D.1 (Apêndice D) estão apresentados todos os valores de  $T_f$  para os 82 ésteres presentes no banco de dados desenvolvido. Dados experimentais foram utilizados quando encontrados na literatura (KNOTHE; DUNN, 2009).

Tabela 2.10 – Desvios médios relativos absolutos para as correlações de  $T_f$  propostas.

Éster	DMRA [%]	Éster	DMRA [%]
ME-C8:0	2,66	EE-C8:0	2,20
ME-C9:0	4,31	EE-C9:0	0,77
ME-C10:0	3,71	EE-C10:0	1,51
ME-C11:0	2,20	EE-C11:0	0,76
ME-C12:0	3,33	EE-C12:0	3,06
ME-C13:0	1,59	EE-C13:0	0,48
ME-C14:0	2,48	EE-C14:1	7,59
ME-C14:1	5,80	EE-C15:0	0,14
ME-C15:0	1,67	EE-C16:0	3,01
ME-C15:1	0,06	EE-C16:1	0,19
ME-C16:0	1,39	EE-C17:0	0,22
ME-C16:1	9,78	EE-C17:1	3,82
ME-C17:0	2,07	EE-C18:0	2,75
ME-C17:1	3,38	EE-C18:1	2,86
ME-C18:0	0,76	EE-C18:1,OH	2,16
ME-C20:1	1,61	EE-C19:1	3,59
ME-C18:1,OH	2,11	EE-C20:0	2,49
ME-C18:2	1,50	EE-C20:1	0,77
ME-C19:0	1,92	EE-C21:0	0,21
ME-C19:1	5,07	EE-C22:0	2,34
ME-C20:0	0,79	EE-C22:1	4,50
ME-C21:0	1,04	EE-C23:0	0,32
ME-C22:0	0,94	EE-C23:1	2,20
ME-C23:0	0,67	EE-C24:0	2,58
ME-C24:1	2,49		
<b>Média Ésteres Metílicos</b>	2,51	<b>Média Ésteres Etílicos</b>	2,29
<b>Média Total</b>		<b>Média Total</b>	2,40

### 2.3.2 Propriedades Críticas

Após o cálculo das propriedades críticas e fator acêntrico dos 82 componentes do banco de dados desenvolvido, aplicou-se a metodologia sugerida na seção 2.2.2. Onde a equação de Rackett modificada (Equação 2.1) utilizando o parâmetro  $Z_{RA}$  calculado pela equação proposta por Soave (1995) (Equação 2.2). Daqui em diante essas equações serão chamadas por equações de Rackett-Soave (RS). Para os métodos de  $T_c$  e  $\omega$  que tem  $T_b$  como um de seus parâmetros de entrada foram utilizados os valores calculados pelo método de CG (ésteres metílicos) e pelo método de MG (ésteres etílicos), quando dados experimentais não foram encontrados na literatura. Todos os valores utilizados de  $T_b$  encontram-se na Tabela D.1 (Apêndice D).

A distribuição dos *DMRA*'s para todos os 1040 pacotes avaliados está ilustrada no Gráfico 2.8. Neste gráfico é apresentado o número de combinações que apresentaram *DMRA* para uma dada faixa. O total de dados experimentais e número de componentes, por tipo de componente, foram: ésteres metílicos (218 dados experimentais de 15 componentes), ésteres etílicos (155 dados experimentais de 10 componentes) e hidroxí-ésteres (16 dados pseudo-experimentais do metil ricinoleato).

A partir do Gráfico 2.8, pode-se observar que a escolha dos métodos para a predição das propriedades críticas e do fator acêntrico podem acarretar em erros altos para a predição da densidade. Dos 1040 pacotes avaliados, 38 (para ésteres metílicos), 22 (para ésteres etílicos) e 50 (para o metil ricinoleato) apresentaram *DMRA*'s maiores que 50%. Por outro lado, 7 métodos para ésteres metílicos, 1 método para ésteres etílicos e 27 métodos para o metil ricinoleato apresentaram *DMRA*'s menores que 1%. Conforme comentado na seção 2.2.2, essa metodologia para escolha dos métodos apresenta boa confiabilidade, uma vez que as equações de RS apresentam bons resultados para o cálculo de densidade de diversos tipos de componentes.

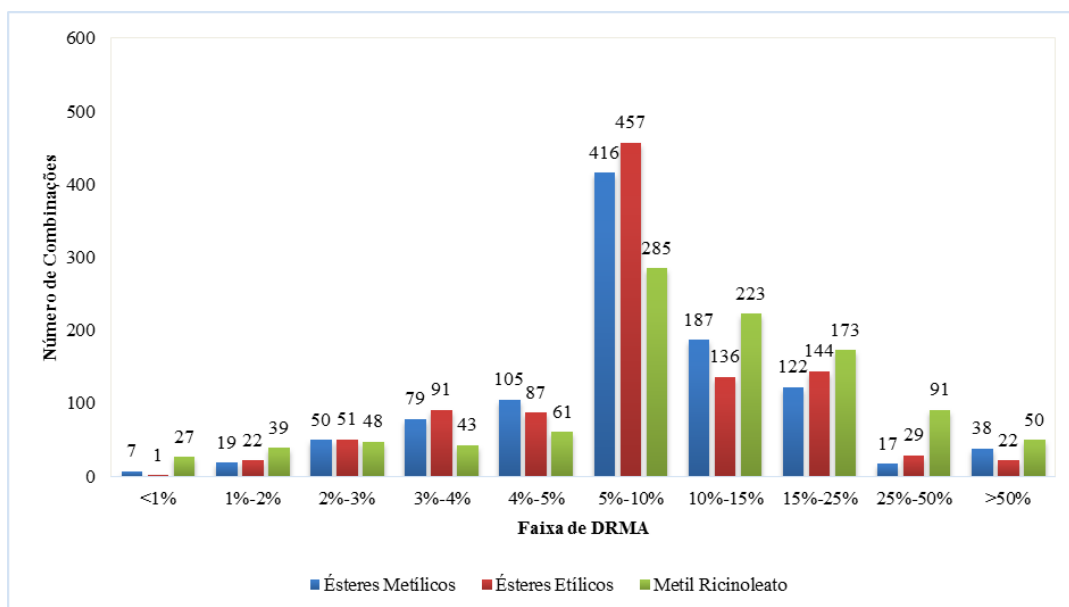


Gráfico 2.8 – Distribuição dos *DMRA*'s encontrados para os 1040 pacotes de combinação que foram avaliados para os ésteres metílicos, ésteres etílicos e o metil ricinoleato (dados pseudo-experimentais).

Todos os pacotes que apresentaram ótimos resultados ( $DMRA < 2\%$ ) para ésteres metílicos e ésteres etílicos utilizaram métodos de contribuição de grupos para o cálculo do fator acêntrico (CG, GS, HP), o que faz sentido, pois tais métodos não utilizam outras propriedades preditas como parâmetro de entrada, com exceção do método GS que utiliza  $T_b$  como uma de suas variáveis de entrada. No entanto, tal propriedade é predita com uma certa segurança pelos métodos sugeridos (CG e MG). Os modelos baseados no princípio dos estados correspondentes (PEC) para o cálculo de  $\omega$  (ver Tabela 2.4) não apresentam tanta confiabilidade no caso de ésteres presentes no biodiesel, pois, além de serem componentes grandes e com certa polaridade, seus dados de propriedades críticas (parâmetros de entrada de tais modelos) não são experimentalmente conhecidos (CONSTANTINO; GANI; O'CONNELL, 1995; HAN; PENG, 1993).

Os métodos para o cálculo de  $T_c$  que estavam presentes nos pacotes com *DMRA* menores que 2% foram para ésteres metílicos CG, FD, MG, MP, NL e TU; e para ésteres etílicos CG, FD, MG, AB, NL, RL e TU. Com exceção do método de MP e RL, todos os outros não dependem da temperatura normal de ebulição. Conclui-se então que no caso de componentes onde os valores de  $T_b$  não são conhecidos, métodos que não dependam de  $T_b$  são preferíveis de serem utilizados, pois dessa forma não se estará propagando o erro do cálculo de  $T_b$  no cálculo de  $T_c$ . No caso de  $P_c$  os métodos que estavam presentes nos pacotes com *DMRA* menores que 2% foram, para os ésteres metílicos, AB, SY, LD; e, para os ésteres etílicos, AB, LD, MP, SY.

Nas Tabela 2.10, 2.11 e 2.12 encontram-se os *DMRA*'s para os 10 melhores pacotes avaliados para os ésteres metílicos, ésteres etílicos e metil ricinoleato, respectivamente. No

intuito de se avaliar com maiores detalhes os pacotes presentes nessas tabelas e finalmente escolher o pacote para o cálculo das propriedades críticas e do fator acêntrico, avaliou-se os *DMRA's* de cada composto avaliado para cada pacote. Os Gráficos 2.9, 2.10 ilustram esses detalhes para os ésteres metílicos e ésteres etílicos, respectivamente.

Tabela 2.11 – *DMRA's* para os 10 melhores pacotes avaliados para os ésteres metílicos

Nº Pacote	Método de $T_c$	Método de $P_c$	Método de $\omega$	DMRA [%]
946	FD	SY	GS	0,62
1026	TU	SY	GS	0,69
881	FD	LD	CG	0,74
883	FD	LD	HP	0,82
961	TU	LD	CG	0,84
978	TU	AB	GS	0,99
963	TU	LD	HP	0,99
898	FD	AB	GS	1,02
546	MG	SY	GS	1,20
322	CG	LD	GS	1,23

Tabela 2.12 – *DMRA's* para os 10 melhores pacotes avaliados para os ésteres etílicos

Nº Pacote	Método de $T_c$	Método de $P_c$	Método de $\omega$	DMRA [%]
946	FD	SY	GS	0,89
706	NL	SY	GS	1,09
1026	TU	SY	GS	1,11
881	FD	LD	CG	1,15
658	NL	AB	GS	1,19
898	FD	AB	GS	1,23
961	TU	LD	CG	1,33
978	TU	AB	GS	1,33
882	FD	LD	GS	1,34
883	FD	LD	HP	1,37

Tabela 2.13 – *DMRA's* para os 10 melhores pacotes avaliados para o metil ricinoleato

Nº Pacote	Método de $T_c$	Método de $P_c$	Método de $\omega$	DMRA [%]
815	WJ	JB	PO	0,10
464	MP	NL	RE	0,10
331	CG	JB	HP	0,14
409	MP	JB	CG	0,19
699	NL	NL	HP	0,21
539	MG	NL	HP	0,22
814	WJ	JB	CH	0,29
252	AB	JB	LK	0,29
816	WJ	JB	RE	0,34
537	MG	NL	CG	0,37

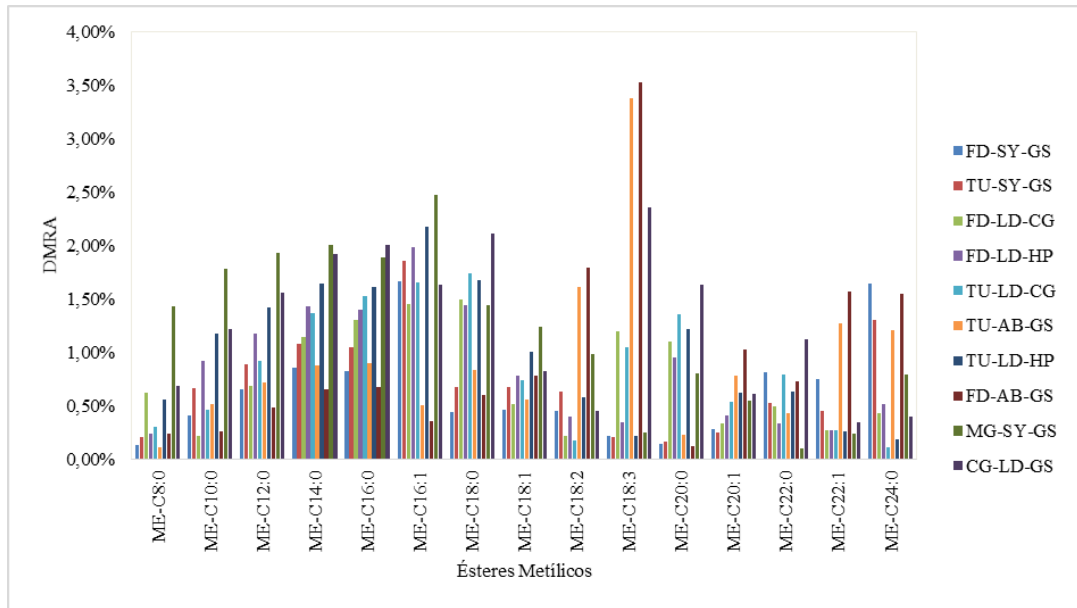


Gráfico 2.9 – Distribuição dos desvios médios relativos absolutos dos 10 melhores métodos avaliados para os ésteres metílicos.

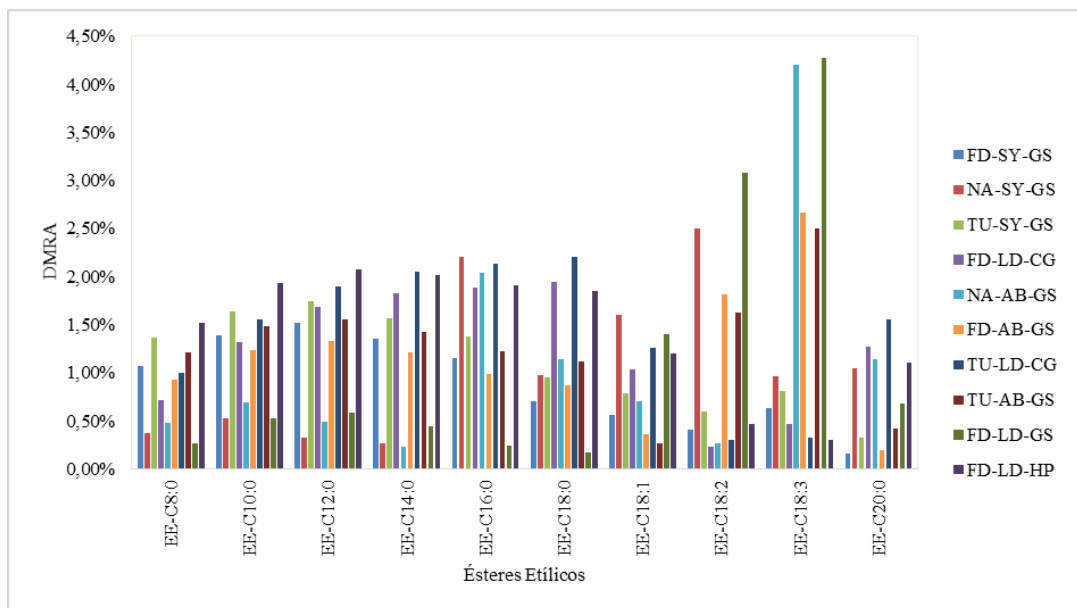


Gráfico 2.10 – Distribuição dos desvios médios relativos absolutos dos 10 melhores métodos avaliados para os ésteres etílicos.

A partir da análise das Tabelas 2.10 e 2.11 e dos Gráficos 2.9 e 2.10, nota-se que todos os 10 melhores pacotes apresentam resultados satisfatórios para todos os componentes avaliados. Todos apresentaram erros inferiores a 4%, para os ésteres metílicos, e a 5%, para os ésteres etílicos. Após avaliar a consistência dos possíveis métodos a serem escolhidos, os pacotes que foram escolhidos para a continuidade deste trabalho foram:

- a) Para ésteres metílicos: TU ( $T_c$ ) - AB ( $P_c$ ) – GS ( $\omega$ );
- b) Para ésteres etílicos: FD ( $T_c$ ) - SJ ( $P_c$ ) – GS ( $\omega$ );

c) Para hidro-ésteres: NL ( $T_c$ ) - NL ( $P_c$ ) – HP ( $\omega$ );

Um único método foi utilizado para o cálculo do fator acêntrico, pois tal método (GS) faz distinção entre isômeros, pois utiliza  $T_b$ , a qual foi estimada por dois métodos diferentes (CG – para ésteres metílicos; MG – para ésteres etílicos). No entanto, para hidroxi-ésteres o método GS não apresentou valores consistentes ( $\omega$  muito pequeno para compostos que deveriam apresentar valores maiores que 0,9). Com isso, o método de HP foi utilizado para o cálculo deste tipo de éster.

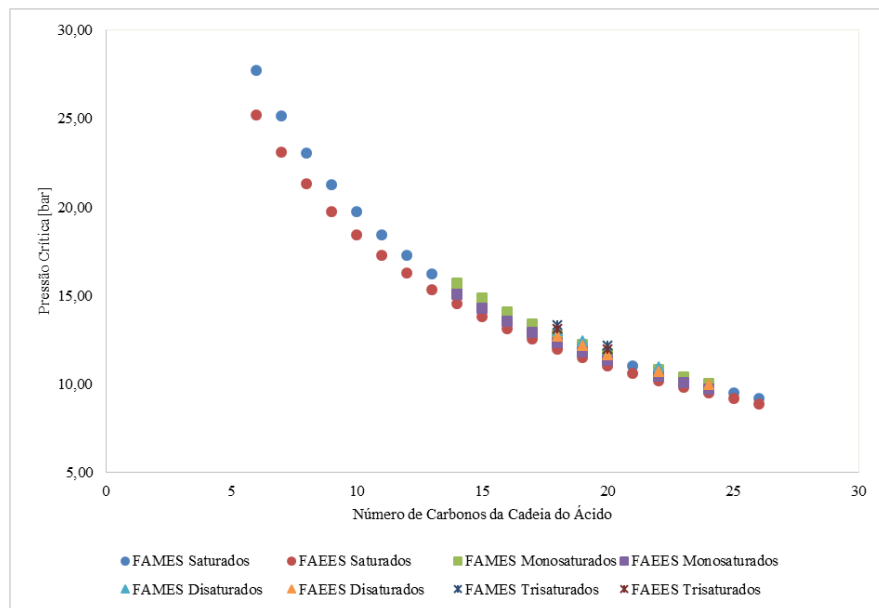
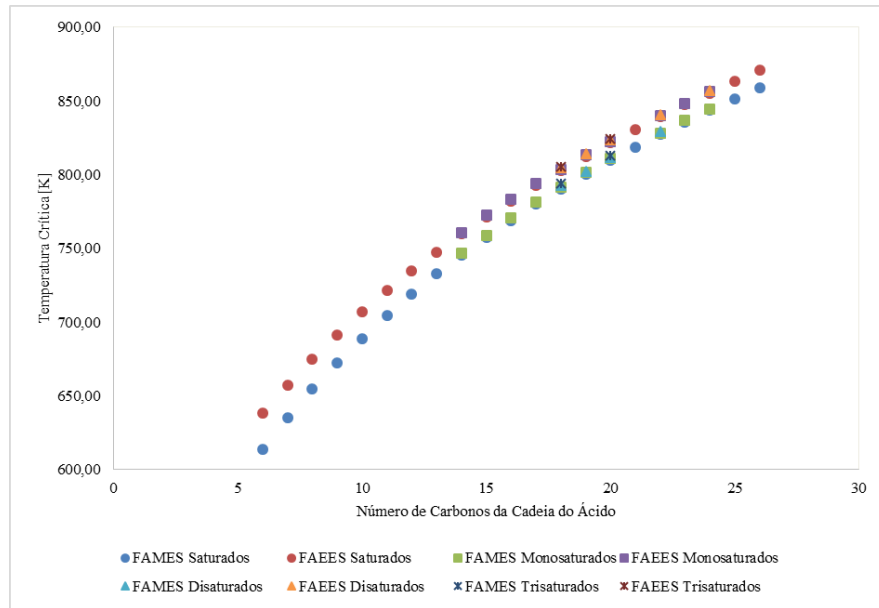
Com a escolha desses métodos para o cálculo de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  avaliou-se os métodos de  $V_c$  através da equação de Rackett original (Equação 2.5). Os valores dos *DMRA*'s para os 9 métodos de  $V_c$  avaliados são dados na Tabela 2.13.

Tabela 2.14 – Desvios médios relativos absolutos para os métodos de  $V_c$  avaliados.

Método de $V_c$	<i>DMRA</i> [%]	
	Ésteres Metílicos	Ésteres Etílicos
MP	7,41%	8,06%
KR	8,27%	9,86%
JB	8,26%	9,88%
MG	8,31%	9,98%
CG	8,30%	9,99%
AB	9,56%	11,18%
LD	9,74%	11,36%
SY	10,19%	11,81%
FD	13,71%	15,38%

A partir da análise da Tabela 2.14, escolheu-se o método de MP para o cálculo de  $V_c$  dos ésteres metílicos, etílicos e hidroxi-ésteres que estão no banco de dados desenvolvido. Neste caso, utilizou-se apenas um método para ambas as classes de componentes devido ao fato do método de Marrero e Pardillo ser capaz de distinguir isômeros. Os valores calculados pelos métodos escolhidos de  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$  e  $\omega$  para todos os componentes estudados encontram-se na Tabela D.1 (Apêndice D). O comportamento das propriedades com *nca* seguem nos Gráficos 2.11, 2.12, 2.13 e 2.14 para  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$  e  $\omega$ , respectivamente.





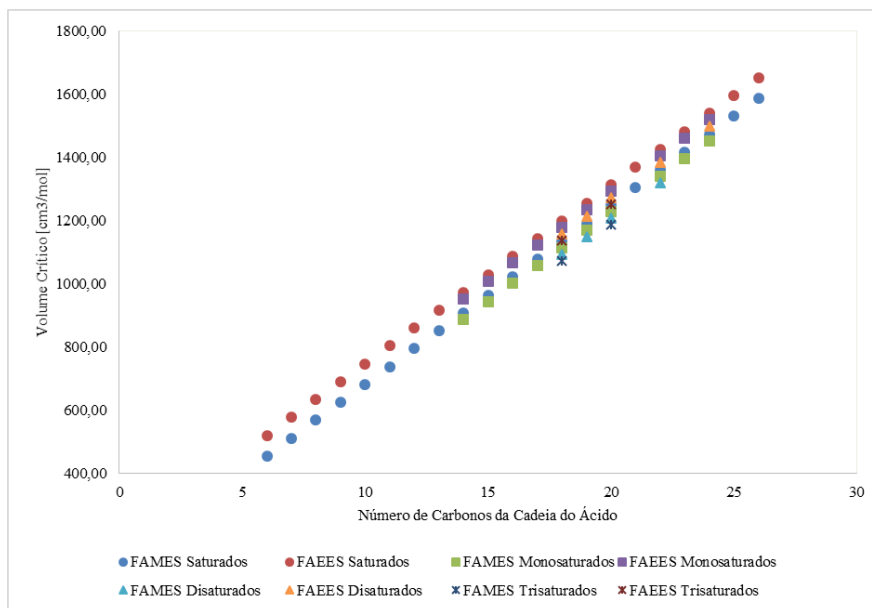


Gráfico 2.13 – Comportamento do volume crítico com *nca* dos ésteres metílicos e etílicos.

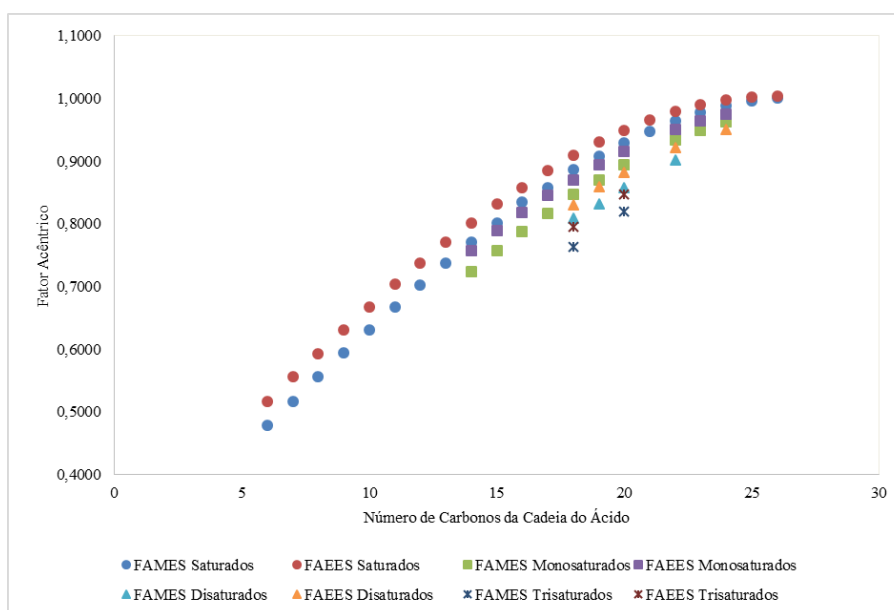


Gráfico 2.14 – Comportamento do fator acêntrico com *nca* dos ésteres metílicos e etílicos.

## 2.4 Conclusão

Diversos métodos de predição de propriedades essenciais para um melhor conhecimento do comportamento físico-químico do biodiesel foram avaliados. As propriedades avaliadas foram  $T_f$ ,  $T_b$ , propriedades críticas e o fator acêntrico. Essas constantes são parâmetros básicos para cálculos de diversas outras propriedades volumétricas, propriedades de transporte e cálculos de equilíbrio.

Para a temperatura normal de fusão ( $T_f$ ) os métodos avaliados não apresentaram resultados satisfatórios. Com isso, correlações em função do número de carbonos da cadeia

proveniente do ácido graxo (*nca*) foram propostas para ésteres saturados. No caso de ésteres monoinsaturados, poli-insaturados e hidroxí-ésteres; tais correlações também levaram em consideração a temperatura normal de ebulição ( $T_b$ ). Sete métodos de contribuição de grupos foram avaliados para a predição de  $T_b$ , os métodos de Constantinou-Gani e Marrero-Gani foram os métodos escolhidos para calcular  $T_b$  de ésteres metílicos e etílicos, respectivamente.

A avaliação dos métodos de predição das propriedades críticas e do fator acêntrico dos ésteres presentes no biodiesel foi feita de forma indireta, pois dados experimentais de tais propriedades não estão disponíveis. Para tal objetivo, primeiramente, dados experimentais de densidade de ésteres metílicos e etílicos foram comparados com todas as 1040 combinações de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  aplicadas às equações de Rackett-Soave. O pacote escolhido para os ésteres metílicos foi o de TU-AB-GS ( $DMRA=0,99\%$ ), para o cálculo de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$ , respectivamente. No caso dos ésteres etílicos o pacote sugerido foi FD-SJ-GS ( $DMRA=0,89\%$ ). Para os hidroxí-ésteres o pacote formado por NL-NL-HP ( $DMRA=0,21\%$ ) segue como sugestão.

Posteriormente, após a escolha dos métodos de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$ , avaliaram-se os métodos preditivos de  $V_c$ . A equação de Rackett original foi utilizada nesta avaliação. Comparando seus valores calculados com os dados experimentais dos ésteres metílicos e etílicos. O método que apresentou o melhor resultado foi o de Marrero e Pardillo, com  $DMRA$  igual a 7,41% e 8,06%, para ésteres metílicos e etílicos, respectivamente.

Nos capítulos seguintes desse trabalho serão validados os métodos aqui escolhidos. Todos os valores, calculados pelos métodos escolhidos, das propriedades avaliadas para os componentes avaliados neste trabalho estão na Tabela D.1 do Apêndice D.

É importante lembrar que outras combinações de propriedades poderiam ser escolhidas. No entanto, além dos desvios em relação aos dados experimentais, é necessário avaliar a consistência física dos parâmetros preditos.

## **CAPÍTULO 3 PREDIÇÃO DA DENSIDADE DE ÉSTERES E BIODIESEIS METÁLICOS E ETÍLICOS PARA UMA AMPLA FAIXA DE TEMPERATURA E PRESSÃO**

### **3.1 Introdução**

A densidade é uma das propriedades mais importantes em engenharia química, pois diversas operações unitárias apresentam tal propriedade como um de seus parâmetros de projeto. Exemplos de equipamentos que são diretamente influenciados pela densidade dos fluidos do sistema são: trocadores de calor, bombas, destiladores e reatores. Propriedades como número cetânico, viscosidade e calor de combustão apresentam forte correlação com a densidade (RAMÍREZ-VERDUZCO et al., 2011). Além disso, a densidade a 15°C é um dos parâmetros de normalização do biodiesel como combustível (GARCÍA et al., 2012; SU et al., 2011).

Na indústria automotiva, a densidade apresenta notável importância, devido ao fato de motores de ignição por compressão (motores diesel) introduzirem pequenos volumes de combustível no cilindro. O volume que deve ser inserido no cilindro é calculado por uma unidade de controle eletrônica do veículo. Essa quantidade de combustível a ser injetada é variável, pois depende das necessidades momentâneas do veículo (LAPUERTA; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ; ARMAS, 2010). A densidade também é uma importante variável para o estudo da atomização do combustível, evaporação e conseqüentemente na combustão de combustíveis (AN et al., 2013).

O conhecimento da variação da densidade com a temperatura é fundamental para o estudo da performance do biodiesel como combustível. Isto inclui temperaturas abaixo de 0°C, nas quais o biodiesel pode ser estocado, até a temperatura de combustão (BLANGINO; RIVERÓS; ROMANO, 2008). Além disso, a avaliação da densidade do combustível em ampla faixa de pressão é importante, a qual pode variar da condição ambiente até a pressão do sistema de injeção dos motores diesel, que podem chegar até a 250MPa (DZIDA et al., 2013b; PRATAS et al., 2011a).

Além de variar com a temperatura e pressão, a densidade do biodiesel sofre forte influência da sua composição de ésteres. Com isso, nota-se a necessidade do conhecimento e/ou desenvolvimento de correlações e modelos preditivos capazes de calcular a densidade de ésteres e biodiesel em diferentes condições de temperatura e pressão.

### 3.2 Correlações

Diversos autores, a partir de dados experimentais, propuseram parâmetros para correlações entre a densidade e a temperatura de ésteres metílicos (LIEW; SENG, 1992; NDIAYE et al., 2013a, 2013b; OUTCALT, 2011; PRATAS et al., 2010, 2011b; SCHEDEMANN et al., 2013), ésteres etílicos (DZIDA et al., 2013a; LIEW; SENG, 1992; NDIAYE et al., 2013b; PRATAS et al., 2010, 2011b), biodieseis metílicos (CAVALCANTE, 2010; NOGUEIRA et al., 2010; PARENTE et al., 2011) e biodieseis etílicos (BAROUTIAN et al., 2008a, 2012; CAVALCANTE, 2010; SILVEIRA et al., 2014). A maioria dos trabalhos avaliados propõem parâmetros para uma correlação linear entre a densidade e a temperatura (à pressão ambiente). Este tipo de correlação tem a seguinte forma:

$$\rho = a + bT \quad (3.1)$$

Nos trabalhos de Schedemann et al. (2013) e Outcalt (2011), os autores propuseram parâmetros para uma correlação similar à equação de Rackett (1970):

$$\rho = \frac{A_R}{B_R \left[ 1 + \left( 1 - \frac{T}{C_R} \right)^{D_R} \right]} \quad (3.2)$$

Onde  $A_R$ ,  $B_R$ ,  $C_R$  e  $D_R$  são parâmetros ajustáveis.

Correlações do tipo Tait (DYMOND; MALHOTRA, 1988) foram utilizadas por vários autores (DZIDA et al., 2013b; OUTCALT, 2011; PRATAS et al., 2011a; SCHEDEMANN et al., 2013) para descrever o comportamento da densidade de ésteres e biodieseis com a temperatura e pressão:

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left[ 1 - C \cdot \ln \left( \frac{B+P}{B+P_0} \right) \right]} \quad (3.3)$$

$$B = b_0 + b_1 \cdot (T/E) + b_2 \cdot (T/E)^2 + b_3 \cdot (T/E)^3 + b_4 \cdot (T/E)^4 \quad (3.4)$$

$$C = c_0 + c_1 \cdot (T/E) \quad (3.5)$$

Onde  $\rho_0$  é a densidade calculada em uma pressão de referência (geralmente a pressão atmosférica).

Os parâmetros das Equações (3.1) - (3.5) são encontrados a partir do ajuste com os dados experimentais. Tais parâmetros para diversos ésteres metílicos e etílicos estão disponíveis em bancos de dados comerciais, como o DIPPR (DAUBERT; DANNER, 1989) e o DDB (GMEHLING et al., 2010).

As correlações apresentam boa exatidão quando se deseja calcular a densidade na faixa de temperatura em que os dados experimentais utilizados para a regressão foram avaliados. No entanto, não é recomendado utilizar correlações para temperaturas fora da faixa avaliada, principalmente quando estão próximas à temperatura crítica, onde a densidade apresenta um comportamento não linear com a temperatura. Com isso, diversos autores avaliaram modelos preditivos para o cálculo da densidade de ésteres e biodieseis.

### 3.3 Modelos Preditivos

Diversos trabalhos utilizaram modelos preditivos para o cálculo da densidade de ésteres e biodieseis à pressão ambiente. Os principais modelos avaliados foram os modelos de Rackett (e suas modificações) e três versões do modelo GCVOL. Os detalhes de cada modelo utilizado são apresentados a seguir.

#### 3.3.1 A Equação de Rackett Modificada

Spencer e Danner (1972) sugeriram a seguinte modificação para a equação originalmente proposta por Rackett (1970):

$$\rho = \frac{\rho_R}{Z_{RA}\phi} \quad (3.7)$$

$$\phi = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{2/7} - \left(1 - \frac{T_R}{T_c}\right)^{2/7} \quad (3.8)$$

Onde  $\rho$  e  $\rho_R$  são as densidades em  $\text{Kg/m}^3$  a  $T$  e  $T_R$ , respectivamente.  $Z_{RA}$ , como já comentado no Capítulo 2, é o fator de compressibilidade, o qual é único para cada componente. A partir dos valores de  $T_c$ ,  $Z_{RA}$ ,  $T$  e  $\rho_R$  a densidade pode ser calculada.

Para o cálculo da densidade do biodiesel (misturas) utilizando a equação de Rackett, duas metodologias podem ser empregadas. A primeira é considerando o biodiesel como um pseudocomponente. Para isso, as propriedades críticas da mistura são calculadas através de regras de misturas (LEE; KESLER, 1975; POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001) e aplicadas nas equações 3.7 e 3.8. A outra forma é utilizando o procedimento sugerido por Spencer e Danner (1973):

$$\rho_m = \frac{MM_x}{R \left( \sum_i \frac{x_i T_{ci}}{P_{ci}} \right) Z_{RAm}^{[1+(1-T_R)]^{2/7}}} \quad (3.9)$$

$$Z_{RAm} = \sum_i x_i Z_{RAi} \quad (3.10)$$

Onde R é a constante universal dos gases ideais e  $T_R = T/T_{cm}$ . Para o cálculo da propriedade crítica da mistura, Spencer e Danner (1973) recomendam a regra de misturas de Chuen e Prausnitz (1967):

$$T_{cm} = \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j T_{cij} \quad (3.11)$$

$$\phi_i = \frac{x_i V_{ci}}{\sum_j x_j V_{cj}} \quad (3.12)$$

$$1 - k_{ij} = \frac{8(V_{ci}V_{cj})^{1/2}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (3.13)$$

$$T_{cij} = (1 - k_{ij})(T_{ci}T_{cj})^{1/2} \quad (3.14)$$

Nas Equações (3.11) – (3.14), os termos  $T_{ci}$  e  $V_{ci}$  são a temperatura crítica e volume crítico dos componentes puros, respectivamente.

Conforme comentado no Capítulo 2, as propriedades críticas dos componentes do biodiesel não são conhecidas experimentalmente. Com isso, a precisão do cálculo da densidade utilizando equações de Rackett e suas modificações está fortemente ligada à metodologia utilizada para se calcular as propriedades críticas e, no caso de misturas, também à regra de mistura utilizada.

Diversos autores (BAROUTIAN et al., 2008a, 2008b, 2012; FEITOSA et al., 2010; NOGUEIRA et al., 2010; VENY et al., 2009) utilizam as Equações (3.7)-(3.8) para estimarem o  $Z_{RA}$  de alguns biodieseis e assim calcular as densidades em diferentes temperaturas.

O fator de compressibilidade ( $Z_{RA}$ ) é um parâmetro muito importante para a precisão da equação de Rackett modificada. Vários autores propuseram correlações com o fator acêntrico para esse parâmetro. Exemplos de correlações para  $Z_{RA}$  são a proposta por Yamada e Gunn (1973) (Equação 3.15) e a proposta por Soave (1995) (Equação 2.1).

$$Z_{RA} = 0,29056 - 0,08775\omega \quad (3.15)$$

Blangino, Riverós e Romano (2008) aplicaram a correlação proposta por Yamada e Gunn (1973) para a predição da densidade de biodiesel de soja. García et al. (2013) utilizaram a equação de Soave (1995) para o cálculo de  $Z_{RA}$  e comparou com diversos ésteres e biodieseis.

### 3.3.2 O Método GCVOL

#### 3.3.2.1 O Método GCVOL original

No trabalho de Elbro, Fredeslund e Rasmussen (1991) um modelo para o cálculo de densidade, baseado no conceito de contribuição de grupos, foi proposto. Esse modelo, nomeado de GCVOL, apresenta o seguinte equacionamento:

$$\rho = \frac{MM}{V} = \frac{MM}{\sum_i n_i \Delta v_i} \quad (3.16)$$

Onde  $\rho$  é a densidade em  $\text{g/cm}^3$ ;  $MM$  é a massa molar do componente em  $\text{g/mol}$ ;  $V$  é o volume molar do composto em  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ;  $n_i$  é o número de grupos  $i$  no composto e  $\Delta v_i$  é o volume molar do grupo em  $\text{cm}^3/\text{mol}$ , o qual é definido por:

$$\Delta v_i = A_i + B_i T + C_i T^2 \quad (3.17)$$

Onde  $T$  é a temperatura e  $A_i$ ,  $B_i$  e  $C_i$  são constantes características de cada grupo. Os grupos necessários para a predição da densidade dos ésteres presentes na Tabela D.1 (Apêndice D)



juntamente com os valores de seus parâmetros para o método GCVOL original são apresentados na Tabela 3.1.

No caso do biodiesel (misturas), a expressão para o cálculo da densidade utilizando o método GCVOL é dada por:

$$\rho_m = \frac{MM}{V} = \frac{\sum_j x_j MM_j}{\sum_j x_j \sum_i \Delta v_i} \quad (3.18)$$

Onde  $\rho_m$  é a densidade da mistura em  $\text{g/cm}^3$ ;  $MM_j$  é a massa molar do componente  $j$  e  $x_j$  é a fração molar do componente  $j$ .

### 3.3.2.2 O método GCVOL-OL-60

Ihmels e Gmehling (2003) estenderam e revisaram o método GCVOL original adicionando novos grupos e atualizando os valores dos que já existiam. Uma base de dados maior que a utilizada por Elbro, Fredenslund e Rasmussen (1993) foi utilizada para isso. Os grupos necessários e valores dos parâmetros de cada grupo para o método GCVOL-OL-60 é apresentado na Tabela 3.1.

### 3.3.2.3 O método GCVOL modificado por Pratas (2011)

No trabalho desenvolvido por Pratas et al. (2011) foi observado maiores desvios entre os dados calculados pelo método GCVOL para biodieseis que apresentavam maior quantidade de ésteres insaturados. Com isso, os autores propuseram um novo valor para o grupo “CH=” do método GCVOL original. Os valores dos outros grupos permaneceram inalterados. Os grupos utilizados e os valores dos grupos também são mostrados na Tabela 3.1. É importante mencionar que os autores do método GCVOL sugerem que em caso de um composto poder ser “montado” por grupos distintos o maior grupo deve ser utilizado. No entanto, em seu trabalho Pratas et al. (2011) utilizaram o grupo “COO” ao invés do grupo “CH<sub>2</sub>COO” para a predição da densidade dos ésteres.

Alguns trabalhos na literatura (NOGUEIRA et al., 2012; PRATAS et al., 2011c; SILVEIRA et al., 2014; SU; BAIRD, 2011) utilizaram os modelos GCVOL original, GCVOL-OL-60 e GCVOL modificado por Pratas para a predição de densidade de ésteres puros e biodieseis.

Tabela 3.1 – Grupos GCVOL necessários para a predição de densidade dos ésteres presentes na Tabela D.1.

Método	Grupos	A (cm <sup>3</sup> /mol)	10 <sup>3</sup> B (cm <sup>3</sup> /mol K)	10 <sup>5</sup> C (cm <sup>3</sup> /mol K <sup>2</sup> )
GCVOL original	CH <sub>3</sub>	18,960	45,58	0
	CH <sub>2</sub>	12,520	12,94	0
	CH=	6,761	23,97	0
	CH <sub>2</sub> COO	49,730	-154,10	33,19
	CHOH	40,920	-193,20	32,21
GCVOL-OL-60	CH <sub>3</sub>	16,430	55,62	0
	CH <sub>2</sub>	12,040	14,10	0
	CH=	-1,651	93,42	-14,39
	CH <sub>2</sub> COO	36,320	-36,46	11,52
	CHOH	14,260	-8,817	0
GCVOL modificado por Pratas	CH <sub>3</sub>	18,960	45,58	0
	CH <sub>2</sub>	12,520	12,94	0
	CH=	11,430	6,756	0
	COO	49,730	-154,10	33,19
	CHOH	40,920	-193,20	32,21

### 3.4 Metodologia

O intuito deste capítulo é avaliar a capacidade preditiva de modelos para o cálculo da densidade de ésteres e biodieseis. Para isso, densidades experimentais de diversos ésteres puros e biodieseis foram coletados na literatura e armazenados no banco de dados desenvolvido neste projeto. Detalhes dos dados experimentais de densidade presentes no banco de dados são apresentados no Apêndice A. É importante mencionar que dentre os dados experimentais armazenados no banco de dados há dados de densidade oriundos de medições de outras propriedades termodinâmicas, como velocidade do som ( $u$ ) e calor específico ( $C_p$ ). A seguinte relação foi utilizada por diversos autores (DZIDA et al., 2013a, 2013b; NDIAYE; NASRI; DARIDON, 2012; NDIAYE et al., 2013a, 2013b; ŽARSKA; BARTOSZEK; DZIDA, 2014):

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{u^2} + \frac{T\alpha_p^2}{C_p} \quad (3.19)$$

Onde  $\rho$  é a densidade;  $P$  é a pressão;  $T$  é a temperatura;  $C_p$  é a capacidade calorífica e  $\alpha_p$  é a expansividade térmica isobárica e é definida por:

$$\alpha_p = -\left(\frac{1}{\rho}\right)\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P \quad (3.20)$$

Na literatura podem ser encontrado alguns trabalhos que avaliaram métodos preditivos para a densidade de ésteres e biodieseis (BLANGINO; RIVERÓS; ROMANO, 2008; MENG; JIA; WANG, 2013; PRATAS et al., 2011c). No entanto, poucos dados, em faixas

limitadas de temperatura e pressão, foram avaliados. No caso de biodieseis, tipos específicos de oleaginosas foram estudadas. Com isso, tem-se a necessidade de ter uma metodologia preditiva para a densidade, em amplas faixas de temperatura e pressão, para os diversos tipos de ésteres e biodieseis existentes.

Os métodos avaliados neste foram os métodos de Rackett-Soave (RS) (Capítulo 2), GCVOL original, GCVOL-OL-60 e GCVOL modificado por Pratas. As propriedades necessárias para o cálculo da equação de Rackett-Soave ( $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$ ) foram retiradas da Tabela D.1.

Primeiramente, os modelos foram avaliados para ésteres metílicos e etílicos puros à pressão ambiente. Posteriormente, as Equações (3.11) – (3.14) para a equação de RS e a Equação 3.18 foram utilizadas para a predição da densidade, à pressão ambiente, dos biodieseis avaliados. Finalizando a análise, foi proposto um modelo preditivo para densidade de ésteres puros e biodieseis a altas pressões. Os critérios utilizados para avaliar os modelos foram o *DMRA*, o *DMA*, desvios máximos observados e a consistência física do comportamento dos valores preditos com a temperatura e pressão.

### 3.5 Resultados e Discussões

#### 3.5.1 Ésteres Puros à Pressão Ambiente

Os métodos de Rackett-Soave, GCVOL original, GCVOL-OL-60 e GCVOL modificado por Pratas foram comparados com os valores experimentais de ésteres metílicos e etílicos, à pressão ambiente, presentes no banco de dados desenvolvido. No total, 883 dados experimentais de 33 ésteres metílicos e etílicos foram comparados com os modelos mencionados. Maiores detalhes dos dados utilizados estão presentes no Apêndice A. Os valores dos desvios médios relativos absolutos para cada método avaliado, juntamente com os desvio relativos absoluto máximo encontrados para cada método encontram-se na Tabela E.1 (Apêndice E).

A partir da interpretação da Tabela E.1, tem-se que o método que apresentou melhores resultados foi o método GCVOL-OL-60, obtendo *DMRA*'s iguais a 0,44%, 0,34% e 0,40% para ésteres metílicos, ésteres etílicos e todos os ésteres avaliados, respectivamente. O segundo método que apresentou os melhores resultados foi o GCVOL-Pratas, com *DMRA*=0,50% para ésteres metílicos, *DMRA*=0,99% para ésteres etílicos e *DMRA*=0,70% para todos os ésteres avaliados. Mesmo o método de Rackett-Soave apresentando os maiores

*DMRA's* (1,03% para ésteres metílicos, ésteres etílicos e todos os ésteres) também pode ser considerado um bom método de predição. Os maiores desvios encontrados para cada método foram de 3,48%, 1,83%, 1,67% e 3,79% para os métodos GCVOL-original, GCVOL-OL-60, GCVOL-Pratas e Rackett-Soave, respectivamente. Para uma melhor visualização dos resultados obtidos, no Gráfico 3.1 é mostrada a distribuição dos desvios relativos médios absolutos.

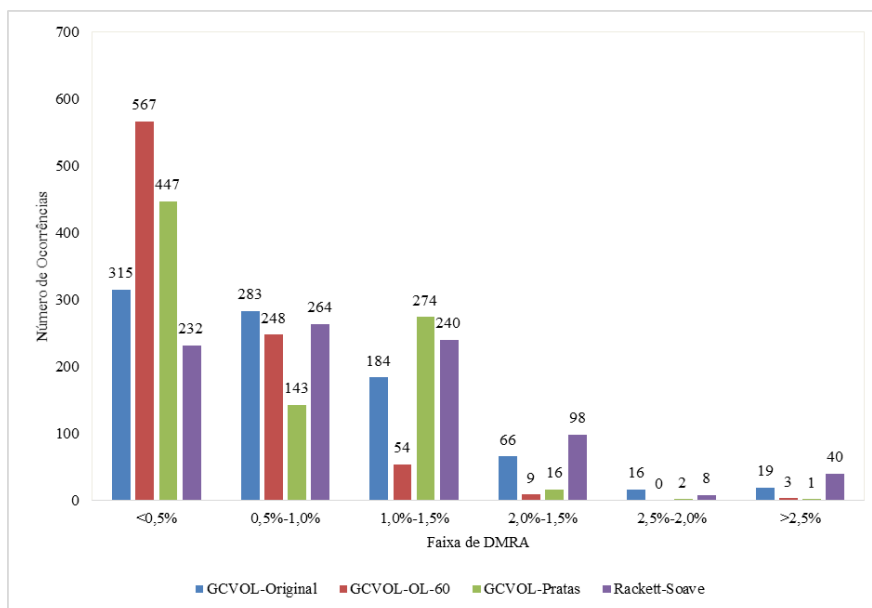


Gráfico 3.1 – Distribuição do *DMRA* para os quatro métodos avaliados para ésteres à pressão ambiente.

Conforme já comentado, para alguns tipos de aplicações, altas temperaturas são encontradas, como é o caso da combustão de biodiesel em motores diesel. Com isso, é muito importante avaliar se a densidade predita pelos modelos estudados apresenta comportamento fisicamente consistente com o aumento da temperatura. Para isso, no Gráfico 3.1 foi plotado o comportamento do metil ricinoleato com a temperatura calculado pelos quatro modelos avaliados. Os dados experimentais disponíveis na literatura (GOUW; VLUGTER, 1964; NDIAYE et al., 2013a; PRATAS et al., 2010) foram avaliados entre 278,15 K e 373,15 K e também foram plotados no Gráfico 3.2.

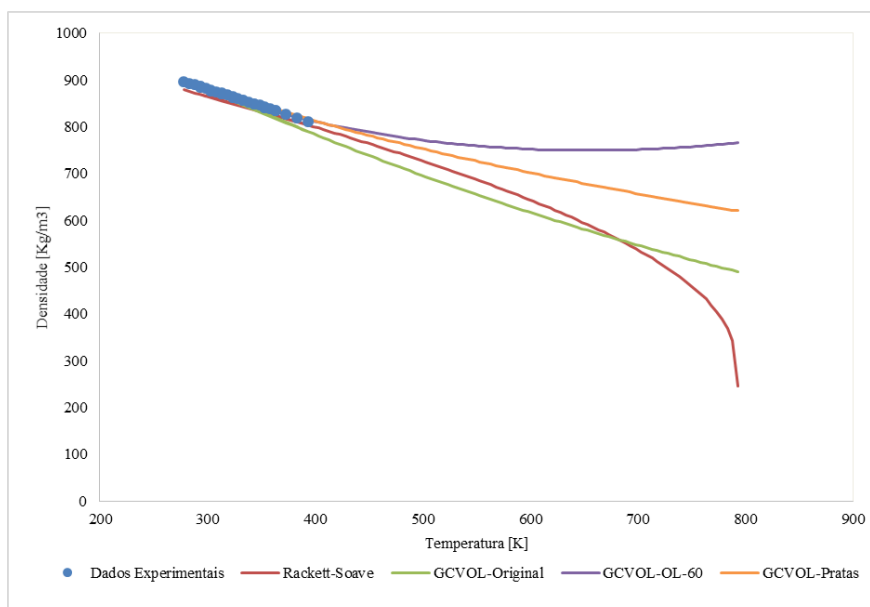


Gráfico 3.2 – Comportamento da densidade do metil linoleato com a temperatura variando até  $T_c$ . Os dados experimentais foram obtidos em Gouw e Vlugter (1964); Ndiaye et al. (2013a); Pratas et al. (2010).

A partir da análise do Gráfico 3.2 pode-se concluir que os três métodos GCVOL não apresentam comportamento fisicamente consistente para temperaturas elevadas. Isso era esperado, haja vista que os métodos GCVOL original e GCVOL-OL-60 foram desenvolvidos a partir de dados experimentais compreendidos entre a temperatura normal de fusão e temperatura normal de ebulição (ELBRO; FREDENSLUND; RASMUSSEN, 1991; IHMELS; GMEHLING, 2003). Dos métodos avaliados, o único que apresentou comportamento consistente foi o método de Rackett-Soave. Para os dados experimentais avaliados no Gráfico 3.1, os quatro métodos avaliados apresentaram ótima precisão. Os  $DMRA$ 's dos métodos foram 1,02%, 0,25%, 0,21% e 1,55% para os métodos GCVOL-original, GCVOL-OL-60, GCVOL-Pratas e Rackett-Soave, respectivamente.

### 3.5.2 Biodieseis à Pressão Ambiente

A partir da aplicação das Equações (3.9) – (3.14) e (3.18), aplicaram-se os quatro modelos avaliados para ésteres na predição da densidade do biodiesel. Vários tipos de biodieseis foram utilizados para a validação dos modelos, dentre eles: soja, mamona, babaçu, sebo bovino, vísceras de peixe. No total 1019 dados experimentais de densidade de biodiesel à pressão ambiente foram avaliados. Esses dados estão compreendidos entre 273,15 K e 523,15 K. Maiores detalhes da composição dos biodieseis e informações sobre os dados experimentais presentes no banco de dados podem ser encontrados no Apêndice A.

Para o cálculo da densidade do biodiesel utilizando a equação de Rackett-Soave são necessários valores de  $T_c$  e  $Z_{RA}$  do biodiesel. Para isso, as Equações (3.9) e (3.11) – (3.14) foram utilizadas para o cálculo de  $Z_{RA}$  e temperatura crítica. As outras propriedades críticas do biodiesel foram calculadas pelas seguintes equações:

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij} \quad (3.21)$$

$$V_{cij} = \frac{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3}{8} \quad (3.22)$$

$$P_{cm} = \frac{Z_{RAm} R T_{cm}}{V_{cm}} \quad (3.23)$$

Onde  $V_{cm}$ ,  $P_{cm}$ ,  $Z_{RAm}$ ,  $T_{cm}$  são o volume crítico, a pressão crítica, o fator de compressibilidade e a temperatura crítica do biodiesel; respectivamente.

As Equações (3.21) – (3.23) também são conhecidas por regra de mistura de Lee-Kesler (1975) e foram utilizadas por diversos autores (BAROUTIAN et al., 2008b; DO CARMO et al., 2012; FEITOSA et al., 2010; MENG; JIA; WANG, 2013) no cálculo de propriedades críticas do biodiesel. Os valores das propriedades críticas, massa molar, fator acêntrico e fator de compressibilidade dos biodieseis avaliados encontram-se na Tabela A.6 (Apêndice A).

Diferente do que foi observado para os ésteres puros, o método que apresentou o melhor resultado foi o GCVOL modificado por Pratas ( $DMRA=0,57\%$ ). O segundo melhor método foi o de GCVOL-OL-60 ( $DMRA=0,68\%$ ), seguido dos métodos GCVOL-Original ( $DMRA=0,81\%$ ) e Rackett-Soave ( $DMRA=0,84\%$ ). Os desvios relativos médios absolutos ( $DMRA$ 's) para os quatro métodos avaliados, juntamente com do desvio relativo máximo observado encontram-se na Tabela E.2 do Apêndice E.

Para os métodos do tipo GCVOL os desvios máximos observados foram 14,30%, 14,14% e 13,95% para os métodos GCVOL-Original, GCVOL-Pratas e GCVOL-OL-60; respectivamente. Esses valores foram encontrados na predição da densidade do biodiesel de mamona (CAVALCANTE, 2010). O comportamento do desvio relativo da densidade do biodiesel de mamona com a temperatura para os quatro métodos avaliados é mostrado no Gráfico 3.3.

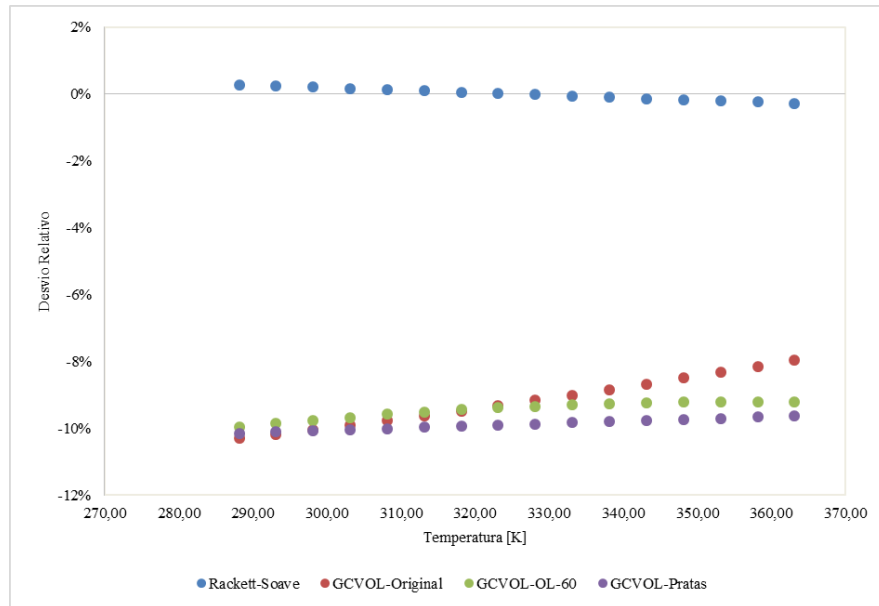


Gráfico 3.3 – Desvio relativo da predição da densidade do biodiesel de mamona (CAVALCANTE, 2010) dos quatro métodos avaliados.

Apesar do método de Rackett-Soave ter apresentado o maior *DMRA* dentre os métodos avaliados, esta metodologia apresentou o menor desvio máximo observado ( $DesvMáx=6,42\%$ ) dos métodos avaliados. Este desvio foi encontrado na predição da densidade do *blend* entre biodiesel de soja e biodiesel de babaçu à temperatura de 373,15 K, disponível em Nogueira et al. (2010). No Gráfico 3.4 é apresentado o comportamento deste *blend* em função da fração mássica de biodiesel de soja.

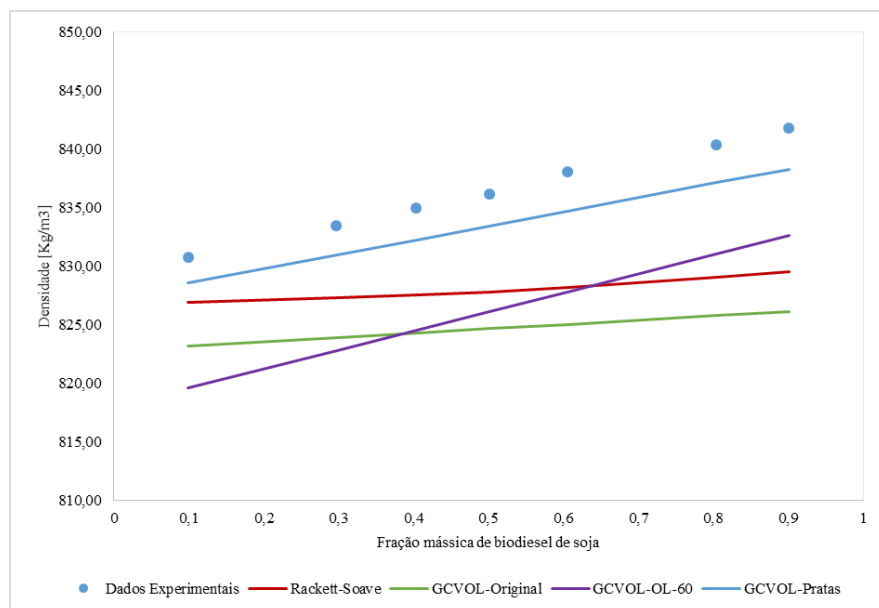


Gráfico 3.4 – Densidade experimental e predita do *blend* formado por biodiesel de soja e biodiesel de babaçu a 353,15 K. Dados experimentais disponíveis em Nogueira et al. (2010).

No Gráfico 3.5, tem-se o comportamento da densidade do biodiesel de soja (PRATAS et al, 2010c) com a temperatura. Este gráfico foi plotado com o intuito avaliar a capacidade preditiva dos quatro métodos estudados para altas temperaturas (próxima a  $T_c$ ). De forma similar ao que foi observado para o metil linoleato, o único método que apresenta comportamento consistente da densidade com altas temperaturas é o método de Rackett-Soave, apesar das três versões do GCVOL avaliadas terem melhores resultados a temperaturas moderadas. O mesmo comportamento foi observado por Meng, Jia e Wang (2013) para o biodiesel de canola.

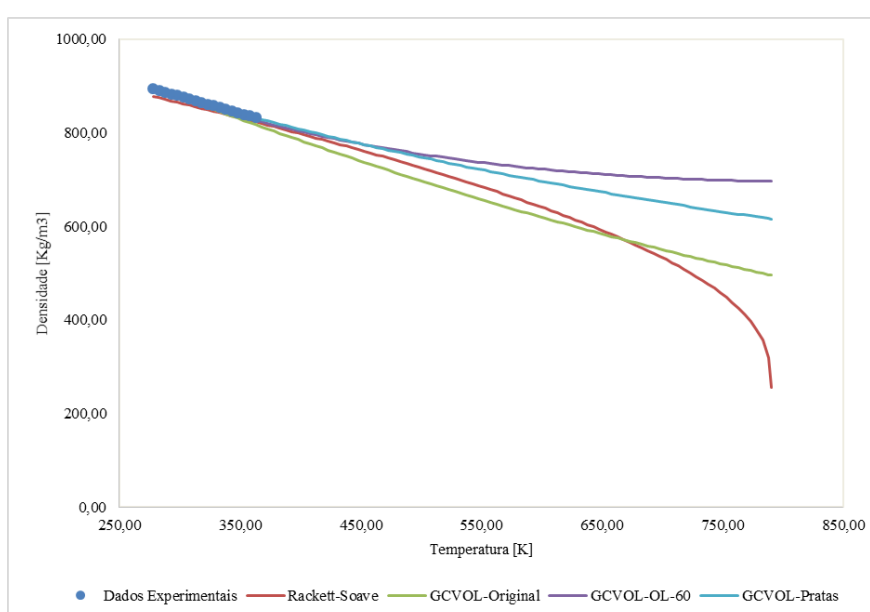


Gráfico 3.5 – Comportamento da densidade do biodiesel de soja com a temperatura variando até  $T_c$ . Os dados experimentais foram obtidos em Pratas et al. (2011c).

### 3.5.3 Ésteres Puros e Biodieseis a Altas Pressões

Para modelar a densidade de ésteres puros e biodieseis em largos intervalos de temperatura e pressão, utilizaram as Equações (3.3) – (3.5) com o cálculo de  $\rho_0$  sendo realizado pela equação de Rackett-Soave, pois tal equação foi a única, das quatro avaliadas, que apresentou comportamento da densidade consistente para temperatura variando até  $T_c$ .

Como o biodiesel é formado por componentes similares os termos ajustáveis das Equações 3.4 e 3.5 podem ser generalizados para todos os componentes. No entanto, uma base de dados de componentes representativos da maioria dos biodieseis deve utilizada. Essa metodologia apresenta embasamento teórico no fato de que a densidade dos líquidos não apresenta influência da pressão tão forte como da temperatura. Essa metodologia também foi



utilizada por outros autores em outras classes de compostos (EVANGELISTA et al., 2014; PADUSZY; DOMA, 2012).

Apenas dados de três componentes foram utilizados para estimar os parâmetros das Equações (3.3) – (3.5). Os dados utilizados para a estimativa dos parâmetros foram dos seguintes componentes: metil miristato (ME-C14:0), metil oleato (ME-C18:1) e metil linoleato (ME-C18:2). Para encontrar os parâmetros das equações de Tait utilizou-se o método simplex (NELDER; MEAD, 1965) implementado em FORTRAN na subrotina AMOEBA da biblioteca numérica *Numerical Recipes* (PRESS et al., 1997). A função objetivo a ser minimizada pelo método simplex foi a seguinte:

$$F_{obj} = \frac{1}{nd} \sum_i \left| \frac{\rho_i^{calc} - \rho_i^{exp}}{\rho_i^{exp}} \right| \quad (3.24)$$

Onde  $\rho$  é a densidade; os sobrescritos *exp* e *calc* indicam a densidade calculada e experimental, respectivamente e, *nd* é o número de dados experimentais. Os valores encontrados para os parâmetros das Equações (3.4) e (3.5) foram:  $b_0=8,35115$  MPa;  $b_1=11,3489$  MPa;  $b_2=-2,24591$ ;  $b_3=0,0000$  MPa;  $b_4=0,0000$  MPa;  $c_0=3,9388 \times 10^{-2}$ ;  $c_1=5,4591 \times 10^{-5}$ ;  $E=100$  K;  $P_0=0,1$  MPa.

O *DMRA* para o método de Rackett-Soave com a equação de Tait na predição de ésteres puros a altas pressões foi igual a 1,18%. No Gráfico (3.6) encontra-se a distribuição dos *DMRA*'s por éster avaliado. Todos os 3063 dados experimentais presentes no banco de dados desenvolvido foram avaliados.

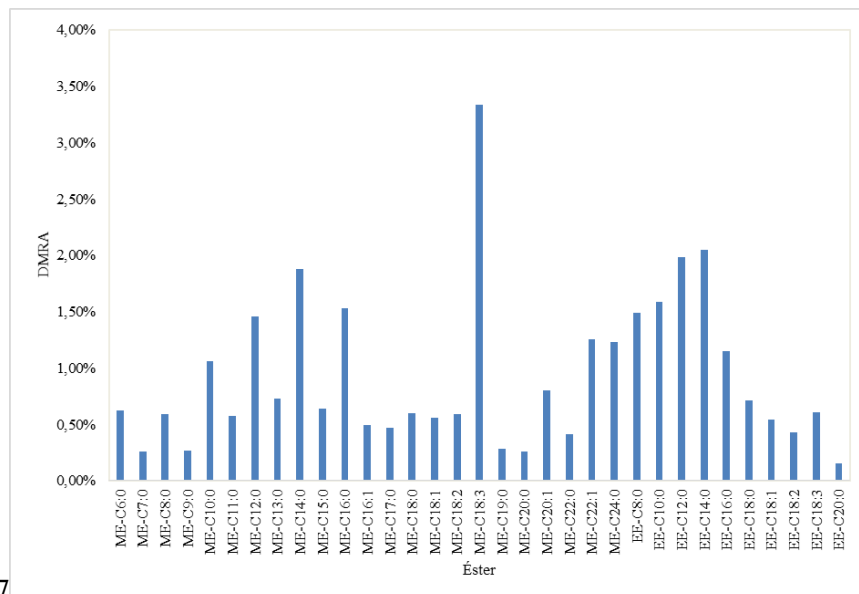


Gráfico 3.6 – *DMRA*'s dos ésteres puros para o método de Rackett-Soave-Tait para condições de altas pressões.

No caso dos biodieseis, o valor do *DMRA* obtidos com o método de Rackett-Soave-Tait foi igual a 0,70%. O comportamento do desvio relativo com a pressão é apresentado no Gráfico (3.7). A partir do gráfico, pode-se notar que mesmo a altas pressões a metodologia sugerida apresenta bons resultados (*DMRA* inferior à 3%). No total, 2095 dados experimentais foram utilizados nesta avaliação.

É importante mencionar que quando dados experimentais do éster ou biodiesel de interesse a altas pressões estiverem disponíveis uma nova estimativa dos valores da equação de Tait deve ser feito. No entanto, como visto, bons resultados podem ser obtidos para os parâmetros propostos neste trabalho.

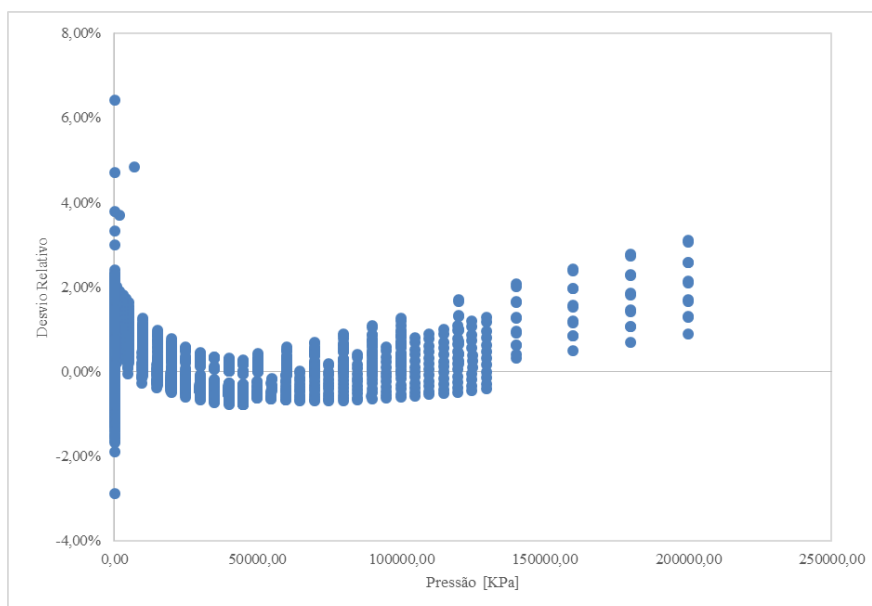


Gráfico 3.7 – Distribuição dos desvios relativos com a pressão para os biodieseis avaliados.

### 3.6 Conclusão

Quatro modelos preditivos para o cálculo da densidade de líquidos foram avaliados para ésteres puros e biodieseis. Os modelos avaliados foram: Rackett-Soave, GCVOL-Original, GCVOL-OL-60 e GCVOL-Pratas. Para esta avaliação 883 dados de 33 ésteres (metílicos e etílicos) à pressão ambiente foram utilizados para a avaliação dos modelos para componentes puros. No caso de biodiesel, 163 biodieseis foram avaliados, totalizando 1147 dados experimentais de densidade à pressão ambiente.

Os quatro modelos apresentaram boa capacidade preditiva para ésteres puros e biodieseis. No entanto, os modelos do tipo GCVOL não apresentaram bons resultados para biodieseis que apresentam hidroxí-ésteres como componentes majoritários em sua composição,

como é o caso do biodiesel de mamona. Apesar dos modelos do tipo GCVOL terem apresentado bons resultados a temperaturas moderadas, as três versões avaliadas não apresentaram comportamento consistente para temperaturas elevadas (próximas a  $T_c$ ). O único modelo que apresentou comportamento consistente para altas temperaturas foi o de Rackett-Soave. Além disso, o modelo de Rackett-Soave é o único dos estudados que pode diferenciar isômeros.

Um modelo preditivo para ésteres puros e biodieseis no estado de líquido comprimido foi proposto. O modelo se baseia na equação de Tait com a densidade de referência calculada pela equação de Rackett-Soave. Os parâmetros da equação de Tait foram propostos baseados nos dados experimentais de apenas três ésteres metílicos (ME-C14:0, ME-C18:1 e ME-C18:2). Aplicou-se o modelo de Rackett-Soave-Tait para todos os dados presentes no banco de dados do projeto e bons resultados foram encontrados para ésteres e biodiesel. O desvio médio relativo absoluto para o modelo de Rackett-Soave-Tait foi de 1,18% para ésteres puros e de 0,70% para biodieseis.

O modelo de densidade proposto, baseado nas equações de Rackett-Soave-Tait, apresentou-se como um bom modelo preditivo de densidade de ésteres e biodiesel. É importante frisar que o modelo apresentou bons resultados para intervalos de temperatura e pressão variados. Com isso, a equação de Rackett-Soave-Tait pode ser utilizada em aplicações com condições brandas de temperatura e pressão, como é o caso do processo industrial do biodiesel; e, também, em condições de temperaturas e pressões elevadas, como é observado em condições de injeção e combustão de combustível em motores diesel. Outra característica da equação de Rackett-Soave-Tait é que ela pode ser facilmente utilizada para *blends* de biodiesel e diesel, pois há diversas correlações para propriedades críticas de frações do petróleo em função da densidade e temperatura normal de ebulição.

## CAPÍTULO 4 DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO MODELO PARA A PREDIÇÃO DE VISCOSIDADE DE BIODIESEL BASEADO NO PRINCÍPIO DA CORRESPONDÊNCIA DE ESTADOS

Artigo Publicado na Revisa Fuel: do Carmo, F. R. Sousa, P. M. Santiago-Aguiar, R. S. de Sant'Ana, H. B. *Development of a new model for biodiesel viscosity prediction based on the principle of corresponding state*, Fuel, 92(1), 250-257, 2012.

### 4.1 Introdução

A viscosidade é definida como a medida da resistência ao fluxo de um fluido (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 1960). Assim como a densidade, essa propriedade é indispensável para o projeto de equipamentos de processo, como trocadores de calor, bombas, decantadores, dentre outros. Outra importância da viscosidade é devido ao fato dessa propriedade ser um parâmetro indicativo da qualidade do biodiesel, por essa razão, é utilizada como um dos parâmetros de padronização do combustível (RAMÍREZ VERDUZCO, 2013; SU; BAIRD, 2011).

Um dos maiores problemas na substituição do diesel por biodiesel como combustível de veículos é o fato da viscosidade do biodiesel ser levemente maior que a do diesel oriundo do petróleo. Quando um combustível com elevada viscosidade é utilizado em motores com sistema de injeção antigo, ocorre a obstrução da bomba de injeção, o que tende a formar maiores gotículas de combustível, devido à limitada atomização. A consequência direta disso é a diminuição da performance e da exaustão do motor. Estes problemas estão sendo minimizados em sistemas modernos de injeção, os quais usam altas pressões (até 250MPa) para bombear o fluido (DUNCAN et al., 2010; FREITAS et al., 2014).

A partir do que foi exposto nota-se a importância do conhecimento da viscosidade do biodiesel com a variação da temperatura e pressão. Diversos autores (BASSO; MEIRELLES; BATISTA, 2013; FEITOSA et al., 2010; FREITAS et al., 2011; MESQUITA et al., 2011a; NOGUEIRA et al., 2010; PARENTE et al., 2011; PRATAS et al., 2010, 2011b; SILVEIRA et al., 2014) mediram a viscosidade de diversos tipos de biodieseis variando com a temperatura à pressão ambiente, bem como avaliaram os valores mensurados com modelos preditivos. Apesar de importante, apenas três trabalhos avaliaram o comportamento de alguns biodieseis com a temperatura e pressão (DUNCAN et al., 2010, 2012; FREITAS et al., 2014).

Outra variável que influencia bastante a viscosidade do biodiesel é a sua composição de ésteres. A partir disso, nota-se que a aplicação de modelos preditivos é uma boa opção para o cálculo da viscosidade de biodiesel em largos intervalos de temperatura, pressão e composição.

Alguns autores propuseram parâmetros para a equação de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) (Equação 4.1) para ésteres puros a partir de dados experimentais (LIEW; SENG; OH, 1992; PRATAS et al., 2010, 2011b; YUAN; HANSEN; ZHANG, 2009). Em outros trabalhos, os parâmetros da Equação 4.1 foram ajustados para biodieseis (FEITOSA et al., 2010; NOGUEIRA et al., 2010, 2012; PARENTE et al., 2011).

$$\eta = \exp\left(A + \frac{B}{T-T_0}\right) \quad (4.1)$$

Onde  $A$ ,  $B$  e  $T_0$  são os parâmetros ajustáveis com os dados experimentais;  $T$  é a temperatura em K e  $\eta$  é a viscosidade calculada em mPa.s.

No trabalho de Duncan et al (2012), a equação de Litovitz-Tait (Equação 4.2) foi utilizada para correlacionar dados de viscosidade em função de temperatura e pressão para o biodiesel de soja.

$$\eta = A \exp\left(\frac{B'}{T^3}\right) \left[\frac{D+P}{D+0,1}\right]^E \quad (4.2)$$

Onde  $A$ ,  $B'$ ,  $D$ ,  $E$  são parâmetros ajustáveis;  $P$  é a pressão em MPa;  $T$  é a temperatura em K e  $\eta$  é a viscosidade calculada em mPa.s.

Freitas et al (2014) utilizaram uma correlação que utiliza a viscosidade à pressão ambiente ( $\eta_0$ ) como valor de referência. Os autores aplicaram essa correlação para o biodiesel de soja, colza e sua mistura. A seguir é dada a correlação utilizada por Freitas et al (2014):

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + a \frac{(P-P_0)}{T^b} \quad (4.3)$$

Onde  $a$  e  $b$  são parâmetros ajustáveis;  $P$  é a pressão em MPa;  $P_0$  é a pressão de referência em MPa;  $T$  é a temperatura em K e  $\eta$  é a viscosidade calculada em mPa.s.

A capacidade preditiva de alguns métodos para a viscosidade foi avaliada por alguns autores (BASSO; MEIRELLES; BATISTA, 2013; CERIANI; GONÇALVES;

COUTINHO, 2011; CERIANI et al., 2007, 2008; FREITAS et al., 2011; GONÇALVES et al., 2007; KRISNANGKURA; YIMSUWAN; PAIRINTRA, 2006). No entanto, nenhum modelo preditivo para pressões diferentes da pressão ambiente foi avaliado.

Neste capítulo dois modelos baseados nos modelos propostos por Pedersen e Fredenslund (1984) e Aasberg-Petersen, Knudsen e Fredenslund (1991) foram propostos. Ambos são baseados no princípio da correspondência de estados. Compararam-se os modelos propostos com o modelo baseado no conceito de contribuição de grupos proposto por Ceriani, Gonçalves e Coutinho (2011), o qual é detalhado na seção seguinte.

#### 4.1.1 O Modelo de Ceriani

Ceriani et al (2007) desenvolveram um modelo baseado no conceito de contribuição de grupos. Ao todo, sete grupos funcionais foram propostos a partir de dados experimentais de hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, triglicerídeos, álcoois e ésteres. Em 2011, Ceriani, Gonçalves e Coutinho corrigiram algumas deficiências do modelo proposto em 2007. Para isso, mais dados experimentais foram utilizados. No total, 306 dados de viscosidade foram adicionados ao banco de dados utilizado na versão anterior do método.

Na Tabela 4.1 estão os grupos propostos pelos autores com seus valores atualizados. A seguir é apresentado o equacionamento do método:

$$\ln \eta_i = \left[ \sum_k N_k A_{1k} + \frac{\sum_k N_k B_{1k}}{(T + \sum_k N_k C_{1k})} \right] + MM_i \left[ \sum_k N_k A_{2k} + \frac{\sum_k N_k B_{2k}}{(T + \sum_k N_k C_{2k})} \right] + Q \quad (4.4)$$

$$Q = \xi_1 q + \xi_2 \quad (4.5)$$

$$q = \alpha + \frac{\beta}{T + \gamma} \quad (4.6)$$

$$\xi_1 = f_0 + N_c f_1 \quad (4.7)$$

$$\xi_2 = s_0 + N_{cs} s_1 \quad (4.8)$$

Onde  $\eta_i$  é a viscosidade (mPa.s);  $A_{1k}$ ,  $B_{1k}$ ,  $C_{1k}$ ,  $A_{2k}$ ,  $B_{2k}$  e  $C_{2k}$  são as contribuições de cada grupo “ $k$ ” na molécula;  $MM_i$  é a massa molar (g/mol);  $N_k$  é o número de grupos “ $k$ ” na molécula “ $i$ ”;  $T$  é a temperatura absoluta (K);  $Q$  é o termo de correção;  $q$  é uma função da temperatura

absoluta;  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são parâmetros otimizados a partir do banco de dados utilizado pelos autores;  $f_0$ ,  $f_1$ ,  $s_0$  e  $s_1$  são parâmetros otimizados e dependem da classe do componente “ $i$ ” (ver Tabela 4.1);  $N_c$  é o número de carbonos na molécula “ $i$ ”;  $\zeta_1$  é uma função de  $N_c$ ;  $N_{cs}$  é número de carbonos no grupo alquila;  $\zeta_2$  é o termo que descreve a diferença entre ésteres isômeros na mesma temperatura.

Tabela 4.1 – Parâmetros do Modelo de Ceriani.

<b>Grupo</b>	<b><math>A_{1k}</math></b>	<b><math>B_{1k}</math></b>	<b><math>C_{1k}</math></b>	<b><math>A_{2k}</math></b>	<b><math>B_{2k}</math></b>	<b><math>C_{2k}</math></b>
<b>CH<sub>3</sub></b>	-1,1369	83,6969	-72,3043	-0,00003	0,0109	-3,439
<b>CH<sub>2</sub></b>	-0,0691	54,7992	2,7245	0,00003	-0,0101	4,2745
<b>COOH</b>	-0,6459	108,8	-102,2	-0,0104	13,1121	828,0
<b>CH=</b>	0,0472	12,9121	3,272	-0,00021	0,0518	8,2213
<b>OH</b>	-2,9095	704,5	-58,3105	0,00162	-0,1905	0,0
<b>COO</b>	-0,2149	16,8636	16,4977	-0,00089	0,6796	-115,4
<b>CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub></b>	2,2105	-128,9	21,8036	0,00149	-1,807	85,1661
<b>Compostos</b>	<b><math>f_0</math></b>	<b><math>f_1</math></b>		<b><math>s_0</math></b>		<b><math>s_1</math></b>
<b>Ácidos Graxos</b>	-3,5733	0,2758		-		-
<b>Álcoois</b>	-23,4011	3,4594		-		-
<b>Ésteres</b>	-0,6442	0,0479		0,0747		-0,0478
<b>Acilgliceróis</b>	13,9884	-0,0681				
<b><math>A</math></b>	<b><math>\beta</math></b>		<b><math>\Gamma</math></b>			
0,00127	0,6458		-273,5			

Para o cálculo da viscosidade de misturas, como é o caso do biodiesel, Ceriani, Gonçalves e Coutinho (2011) sugerem a utilização da regra de Grunberg-Nissan simplificada.

$$\ln \eta_{bio} = \sum_i x_i \ln \eta_i \quad (4.9)$$

Onde  $\eta_{bio}$  é a viscosidade calculada do biodiesel;  $\eta_i$  e  $x_i$  são a viscosidade e composição molar do éster “ $i$ ” no biodiesel.

A regra de Grunberg-Nissan simplificada pode ser utilizada devido ao fato do biodiesel ser formado por compostos similares e que não se associam (BAROUTIAN et al., 2012; CERIANI et al., 2007; FREITAS et al., 2011; GONÇALVES et al., 2007; SU et al., 2011).

## 4.2 Metodologia

### 4.2.1 O Modelo de Um Fluido de Referência

O modelo de um fluido de referência foi baseado no trabalho de Pedersen e Fredeslund (1984), os quais basearam o modelo por eles proposto na definição de viscosidade reduzida:

$$\eta_r = \frac{\eta(T,P)}{T_c^{1/2} V_c^{-2/3} MM^{1/2}} \quad (4.10)$$

Onde  $\eta_r$  é a viscosidade reduzida;  $\eta(T, P)$  é a viscosidade do fluido a uma dada temperatura e pressão;  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $MM$  são a temperatura crítica, pressão crítica e a massa molar do fluido.

Uma classe de substância segue o princípio da correspondência de estados (Capítulo 1) se a dependência funcional de  $\eta_r$  com  $P_r$  e  $T_r$  for a mesma para todas as substâncias do grupo:

$$\eta_r(T, P) = f(T_r, P_r) \quad (4.11)$$

Onde  $T_r$  e  $P_r$  são a temperatura e pressão reduzida do fluido. Uma propriedade reduzida é definida por:

$$E_r = \frac{E}{E_c} \quad (4.12)$$

Onde  $E$  é qualquer propriedade.

A partir do conceito de viscosidade reduzida e assumindo a Equação 4.11 como verdadeira, pode-se utilizar a propriedade de um fluido de referência para calcular a de qualquer outro. Com isso, têm-se a seguinte relação para a viscosidade:

$$\eta_x = \left(\frac{T_{c,x}}{T_{c,1}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{V_{c,x}}{V_{c,1}}\right)^{-\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{MM_x}{MM_1}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \eta_1(T_1, P_1) \quad (4.13)$$

Onde  $\eta_x$  é a viscosidade do fluido  $x$  que se deseja calcular;  $T_{c,1}$ ,  $V_{c,1}$  e  $MM_1$  são a temperatura crítica, volume crítico e massa molar (g/mol) do fluido de referência;  $T_{c,x}$ ,  $V_{c,x}$  e  $MM_x$  são a



temperatura crítica, volume crítico e a massa molar do fluido  $x$ ;  $\eta_l$  é a viscosidade do fluido de referência calculada em  $T_1$  e  $P_1$ , que são dadas por:

$$T_1 = \frac{T \cdot T_{c1}}{T_{cx}} \quad (4.14)$$

$$P_1 = \frac{P \cdot P_{c1}}{P_{cx}} \quad (4.15)$$

A Equação 4.13 fica mais conveniente se for expressa em pressões críticas, no lugar de volumes críticos, pois os primeiros são mais fáceis de serem obtidos. Com isso, tem-se:

$$\eta_x = \left( \frac{T_{c,x}}{T_{c,1}} \right)^{-\frac{1}{6}} \cdot \left( \frac{P_{c,x}}{P_{c,1}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left( \frac{MM_x}{MM_1} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \eta_1(T_1, P_1) \quad (4.16)$$

#### 4.2.2 O Modelo de Dois Fluidos de Referência

O modelo com dois fluidos de referência foi baseado no modelo proposto por Aasberg-Petersen, Knudsen e Fredenslund (1991), o qual foi proposto para fluidos petrolíferos. Esse modelo foi baseado na expressão proposta originalmente por Teja e Rice (1981):

$$\ln \eta_{rx} = \ln \eta_{r1} + \frac{\omega_x - \omega_1}{\omega_2 - \omega_1} \ln(\eta_{r2}/\eta_{r1}) \quad (4.17)$$

Onde  $\eta_{rx}$ ,  $\eta_{r1}$  e  $\eta_{r2}$  são a viscosidade reduzida para o componente  $x$ , o fluido de referência 1 e o fluido de referência 2;  $\omega_x$ ,  $\omega_1$  e  $\omega_2$  são os fatores acêntricos do componente  $x$ , do fluido de referência 1 e do fluido de referência 2.

No modelo proposto por Aasberg-Petersen, Knudsen e Fredenslund (1991), os autores utilizaram a massa molar no lugar do fator acêntrico na Equação 4.17. Pois o fator acêntrico decresce com o aumento da massa molar de frações pesadas de petróleo. Os dois fluidos de referência utilizado pelos autores foram o metano e o decano. O primeiro foi escolhido por ser o maior constituinte do petróleo e o segundo por ser o hidrocarboneto mais pesado que apresenta bastante dados experimentais na literatura.

Neste trabalho, utilizou-se os fatores acêntricos para calcular a viscosidade de ésteres puros, pois esses parâmetros foram bem definidos no Capítulo 2. Já no cálculo de

viscosidade de biodiesel, a expressão sugerida por Aasberg-Petersen, Knudsen e Fredenslund (1991) foi utilizada. A seguir, são apresentadas as expressões utilizadas. A primeira (Equação 4.18), para ésteres puros e a segunda (Equação 4.19) para biodiesel:

$$\eta_x = \frac{\eta_{cx} \cdot \eta_1(T_1, P_1)}{\eta_{c1}} \cdot \left[ \frac{\eta_2(T_2, P_2) \cdot \eta_{c1}}{\eta_1(T_1, P_1) \cdot \eta_{c2}} \right]^{\frac{\omega_x - \omega_1}{\omega_2 - \omega_1}} \quad (4.18)$$

$$\eta_x = \frac{\eta_{cx} \cdot \eta_1(T_1, P_1)}{\eta_{c1}} \cdot \left[ \frac{\eta_2(T_2, P_2) \cdot \eta_{c1}}{\eta_1(T_1, P_1) \cdot \eta_{c2}} \right]^{\frac{MM_x - MM_1}{MM_2 - MM_1}} \quad (4.19)$$

$$\eta_{ci} = C \cdot MM^{1/2} T_c^{-1/6} P_c^{2/3} ; i = 1, 2, x \quad (4.20)$$

Onde C é uma constante;  $\eta_x$  é a viscosidade do fluido  $x$  que se deseja calcular;  $T_{c,1}$ ,  $P_{c,1}$  e  $MM_1$  são a temperatura crítica, pressão crítica e massa molar (g/mol) do fluido de referência 1;  $T_{c,2}$ ,  $P_{c,2}$  e  $MM_2$  são a temperatura crítica, pressão crítica e massa molar (g/mol) do fluido de referência 2;  $T_{c,x}$ ,  $V_{c,x}$  e  $MM_x$  são a temperatura crítica, volume crítico e a massa molar do fluido  $x$ ;  $\eta_1$  é a viscosidade do fluido de referência calculada em  $T_1$  e  $P_1$  (Equações 4.14 e 4.15) e  $\eta_2$  é a viscosidade do fluido de referência calculada em  $T_2$  e  $P_2$  (Equações 4.14 e 4.15).

Com o intuito de deixar mais fácil a identificação dos modelos propostos, eles serão chamados de Carmo1F e Carmo2F para os modelos de um fluido de referência e dois fluidos de referência, respectivamente.

### 4.2.3 Regra de Mistura utilizada

Para o cálculo de propriedades de misturas a partir de modelos baseados no princípio da correspondência de estados, a mistura é considerada como um pseudocomponente. Para isso, regras de misturas devem ser utilizadas para calcular as propriedades críticas, massa molar e fator acêntrico. Regras de mistura de Lee e Kesler (LEE; KESLER, 1975) foram utilizadas neste trabalho. Tais equações (Equações 5.21 a 5.27) foram utilizadas por diversos autores (BAROUTIAN et al., 2008a, 2012; FEITOSA et al., 2010) e apresentaram bons resultados na aplicação da Equação de Rackett para o cálculo da densidade.

$$T_{c,bio} = \frac{\sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot V_{c,ij}^{1/4} \cdot T_{c,ij}}{V_{c,bio}^{1/4}} \quad (4.21)$$

$$V_{c,bio} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{c,ij} \quad (4.22)$$

$$T_{c,ij} = (T_{c,i} \cdot T_{c,j})^{1/2} k_{ij} \quad (4.23)$$

$$V_{c,ij} = \frac{(V_{c,i}^{1/3} + V_{c,j}^{1/3})^3}{8} \quad (4.24)$$

$$1 - k_{ij} = \frac{8(V_{c,i} \cdot V_{c,j})^{1/2}}{(V_{c,i}^{1/3} + V_{c,j}^{1/3})^3} \quad (4.25)$$

$$P_{c,bio} = \frac{Z_{ra,bio} \cdot R \cdot T_{c,bio}}{V_{c,bio}} \quad (4.26)$$

$$Z_{ra,bio} = \sum_i x_i Z_{ra,i} \quad (4.27)$$

Onde  $Z_{ra,i}$  é calculado pela equação de Soave para cada éster (Equação 2.1);  $P_c$ ,  $T_c$ ,  $V_c$  são a pressão crítica, temperatura crítica e volume crítico; os sobescritos “*bio*” e “*i*” indicam a propriedade do biodiesel e do éster “*i*”, respectivamente;  $R$  é a constante universal dos gases perfeitos e  $x_i$  é a composição do éster “*i*” no biodiesel.

#### 4.2.4 Banco de Dados

Para avaliar os modelos desenvolvidos dados experimentais são necessários. Com isso, uma vasta pesquisa bibliográfica foi realizada e os dados experimentais encontrados foram armazenados no banco de dados desenvolvido neste trabalho. Ao todo, 430 dados experimentais de 26 ésteres metílicos e etílicos e 1197 dados experimentais de 79 tipos de biodieseis diferentes estão disponíveis no banco de dados criado. Maiores detalhes dos dados de viscosidade avaliados estão disponíveis no Apêndice A.

#### 4.2.5 A Escolha dos Fluidos de Referência

Para o cálculo da viscosidade de ésteres puros dividiu-se os componentes nos seguintes grupos e subgrupos:

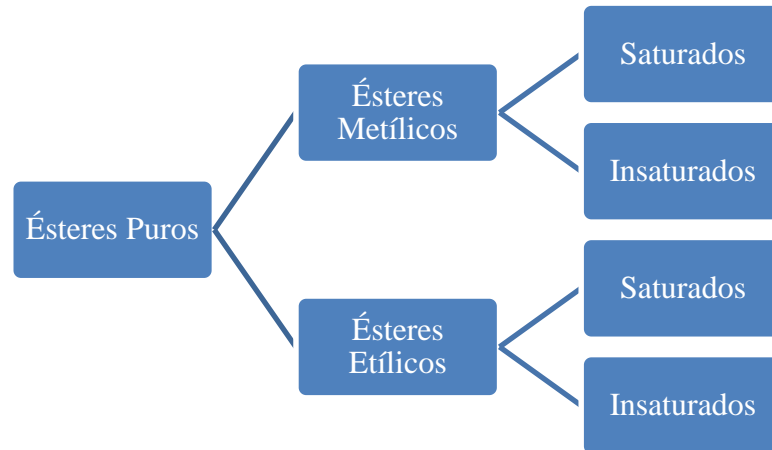


Figura 4.1 – Grupos e Subgrupos para a escolha do fluido de referência.

No caso do biodiesel, por se tratar de uma mistura de vários ésteres e podendo apresentar a mais variada composição, um algoritmo em FORTRAN 90 foi criado para a escolha dos fluidos de referência. Esse algoritmo fez a comparação entre todas as possibilidades possíveis de ésteres tanto para o modelo de um fluido de referência, como para o de dois fluidos de referência. Apenas ésteres que apresentam parâmetros para a equação VTF (Equação 4.1) foram testados. Ao todo, 15 ésteres metílicos e 10 ésteres etílicos foram testados. Os parâmetros da equação VTF dos ésteres testados foram extraídos da literatura (PRATAS et al., 2010, 2011b). A Figura 5.2, ilustra o algoritmo criado para determinar os dois fluidos de referência do modelo Carmo2F.

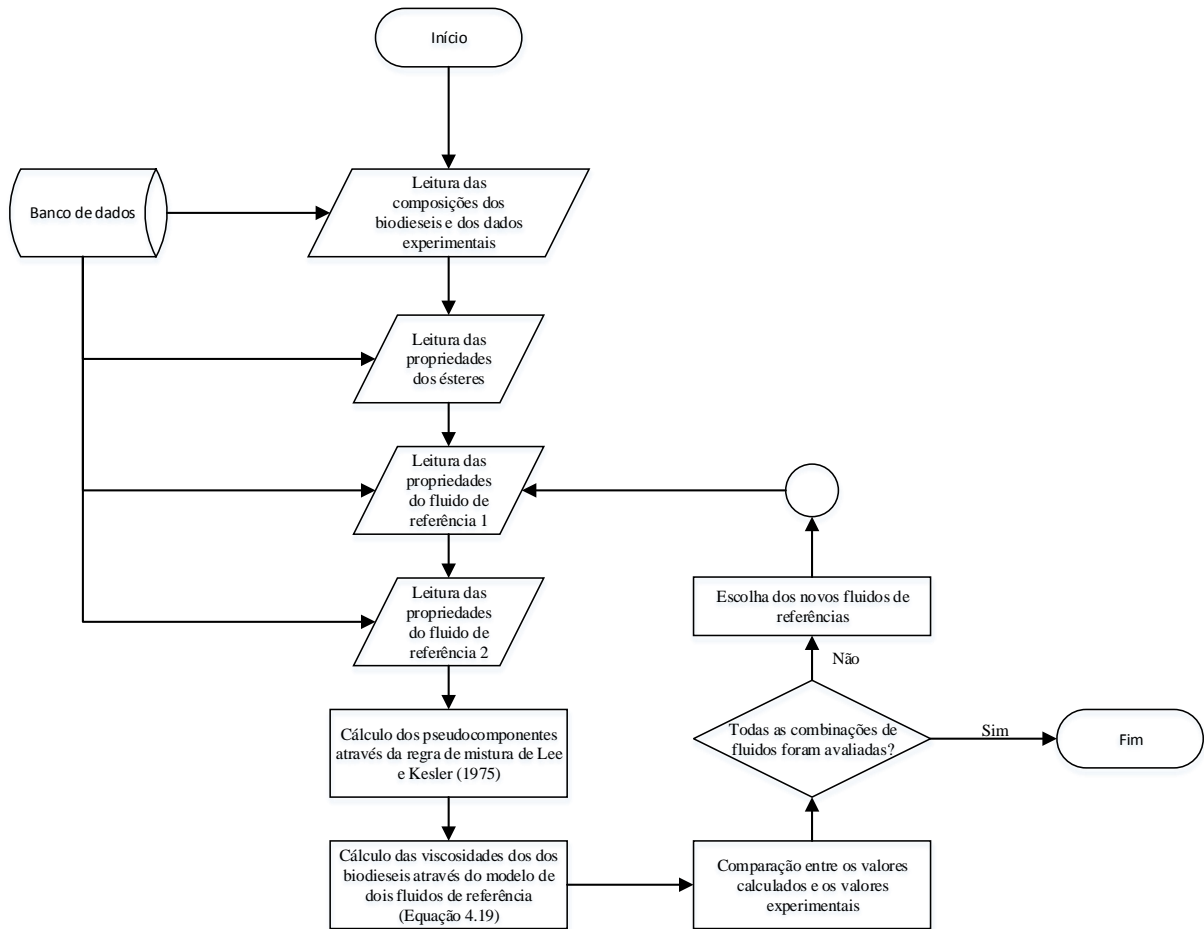


Figura 4.2 – Fluxograma do processo de avaliação dos fluidos de referência para o modelo de dois fluidos.

## 4.3 Resultados e Discussões

### 4.3.1 Ésteres Puros

Devido ao fato dos ésteres do biodiesel geralmente apresentarem de 6 a 26 carbonos na sua cadeia proveniente do ácido graxo, o éster escolhido como fluido de referência para o cálculo de ésteres puros saturados foi o ME-C12:0, para os ésteres metílicos, e o EE-C12:0, para os ésteres etílicos. No caso dos ésteres insaturados, o ME-C18:1 e EE-C18:1 foram utilizados como fluidos de referência para os ésteres metílicos e etílicos insaturados, respectivamente. Um resumo dos fluidos de referências utilizados para o cálculo da viscosidade de ésteres puros é apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Fluidos de referência utilizados para o cálculo.

Tipo de Éster	Fluidos de referência		
	Carmo1F		Carmo2F
Éster metílico saturado	ME-C12:0	ME-C12:0	ME-C18:0
Éster metílico insaturado	ME-C18:1	ME-C12:0	ME-C18:1
Éster etílico saturado	EE-C12:0	EE-C12:0	EE-C18:0
Éster etílico insaturado	EE-C18:1	EE-C12:0	EE-C18:1

Na Tabela 4.3 são apresentados os valores do *DMRA* para os três métodos avaliados. Como pode ser observado nesta tabela, o método Carmo1F só apresentou resultados satisfatórios para os componentes que foram utilizados como fluidos de referência, pois as equações dos modelos se reduzem à correlação VTF quando se calcula a viscosidade dos fluidos de referência.

Tabela 4.3 – Desvios médios relativos absolutos para o método de Ceriani e os dois métodos propostos.

Éster	<i>DMRA</i> [%]		
	Ceriani	Carmo1F	Carmo2F
ME-C6:0	1,46	49,87	1,34
ME-C7:0	1,37	40,37	1,62
ME-C8:0	1,86	28,54	1,75
ME-C10:0	1,10	14,25	1,28
ME-C12:0	1,79	0,77	0,77
ME-C14:0	2,77	10,65	0,26
ME-C16:0	2,11	18,29	1,57
ME-C16:1	13,58	25,83	22,63
ME-C18:0	3,24	25,86	0,47
ME-C18:1	1,39	0,07	0,07
ME-C18:2	1,83	25,05	23,78
ME-C18:3	7,91	36,10	32,38
ME-C20:0	0,40	29,12	2,41
ME-C20:1	1,89	9,81	8,64
ME-C22:0	0,83	33,61	1,24
ME-C22:1	3,94	12,91	11,80
ME-C24:0	1,31	37,59	1,11
EE-C10:0	2,77	13,83	0,52
EE-C12:0	1,62	0,15	0,15
EE-C14:0	0,96	11,07	0,24
EE-C16:0	0,60	19,23	0,38
EE-C18:0	0,69	25,58	0,07
EE-C18:1	1,02	0,23	0,23
EE-C18:2	2,42	23,56	20,31
EE-C18:3	3,97	45,61	38,18
EE-C20:0	1,34	30,37	0,36
<b>Ésteres metílicos saturados</b>	<b>1,64</b>	<b>22,89</b>	<b>1,27</b>
<b>Ésteres metílicos insaturados</b>	<b>5,25</b>	<b>18,85</b>	<b>17,03</b>
<b>Média ésteres metílicos</b>	<b>2,96</b>	<b>21,42</b>	<b>7,02</b>
<b>Ésteres etílicos saturados</b>	<b>1,38</b>	<b>15,70</b>	<b>0,29</b>
<b>Ésteres etílicos insaturados</b>	<b>2,52</b>	<b>23,94</b>	<b>20,24</b>
<b>Média ésteres etílicos</b>	<b>1,85</b>	<b>19,07</b>	<b>8,45</b>
<b>Média Geral</b>	<b>2,60</b>	<b>20,67</b>	<b>7,48</b>

O método de Carmo2F apresentou os melhores resultados para os ésteres saturados, com *DMRA's* iguais a 1,27% e 0,29% para ésteres metílicos e etílicos saturados, respectivamente. Por outro lado, o método Carmo2F não apresentou bons resultados para a predição de viscosidade de ésteres insaturados. No Gráfico 4.1 são apresentados o comportamento dos desvios do método de Ceriani e Carmo2F em função da temperatura. A partir desse gráfico, nota-se que o método de Carmo2F tende a estimar valores menores que o experimental, enquanto o método de Ceriani apresenta uma distribuição homogênea entre valores subestimados e superestimados.

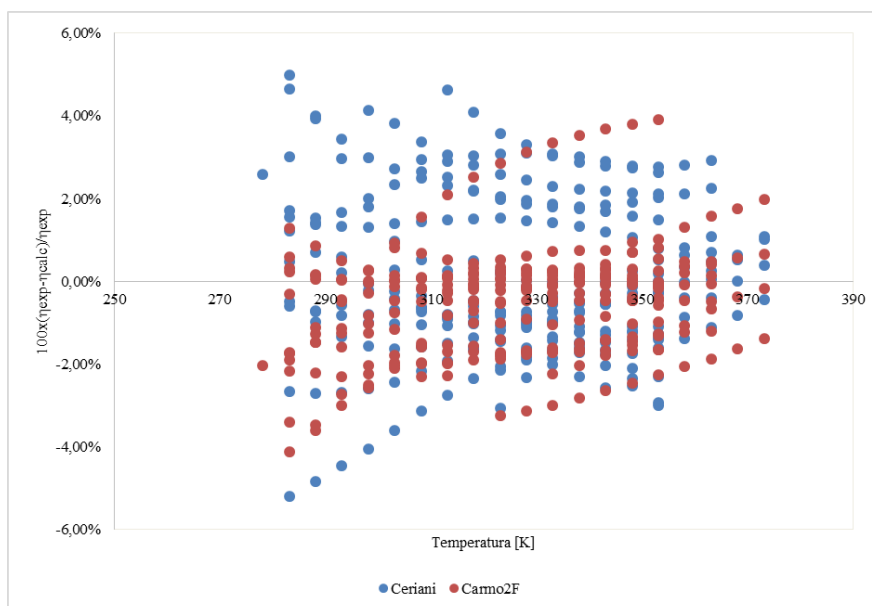


Gráfico 4.1 - Desvios Relativos entre a viscosidade dos ésteres saturados e os valores calculados pelo método de Ceriani e Carmo2F.

O método de Ceriani apresentou os melhores resultados para ésteres insaturados, com exceção para o ME-C16:1, que apresentou *DMRA* igual a 13,58%. Apesar de não ter sido o melhor método para ésteres saturados, o modelo de Ceriani também apresentou bons resultados para esta classe de compostos.

### 4.3.2 Biodieseis

Após a aplicação do algoritmo apresentado na seção 4.2.5, os fluidos de referência escolhidos para o cálculo da viscosidade do biodiesel calculada pelo método de Carmo1F foram o ME-C18:1 e EE-C18:1, para biodieseis metílicos e etílicos, respectivamente. No caso do modelo Carmo2F, os fluidos escolhidos foram o ME-C12:0 e ME-C18:3, para biodieseis

metílicos e o EE-C12:0 e EE-C18:1, para biodieseis metílicos. O resultado é consistente, pois esses componentes são os mais presentes nos biodieseis armazenados no banco de dados desenvolvido.

Na Tabela F.1 (Apêndice F) estão apresentados os resultados para os três métodos avaliados (Ceriani, Carmo1F e Carmo2F). Para o cálculo de viscosidade a altas pressões, a Equação 4.3 foi utilizada juntamente com os parâmetros  $a=1,2$  e  $b=0,84$  propostos por Freitas et al (2014).

O método que apresentou o menor *DMRA* global foi o método de Carmo2F (*DMRA*=8,49%), seguido pelo método de Carmo1F (*DMRA*=8,56%) e Ceriani (*DMRA*=10,50%). O mesmo comportamento foi observado para os ésteres metílicos, *DMRA*'s iguais a 8,67%, 8,79% e 10,62% para os modelos de Carmo2F, Carmo1F e Ceriani, respectivamente. Para ésteres metílicos o modelo de Carmo1F foi o que apresentou melhores resultados (*DMRA*=5,95%), seguido por Carmo2F (*DMRA*=6,39%) e Cerini (*DMRA*=9,13%).

Apesar do método de Carmo1F e Carmo2F terem apresentado os melhores resultados, os maiores desvios observados (*DesvMáx*) foram observados por esses métodos, que foram 55,86% e 56,48% para Carmo2F e Carmo1F, respectivamente. O maior desvio observado para o método de Ceriani foi de 38,93%. Todos os desvios mais elevados para os três métodos foram observados para o *blend* entre biodiesel de soja e biodiesel de coco (FEITOSA et al., 2010).

O comportamento das viscosidades preditas pelo método Carmo1F é similar ao método Carmo2F. Isso pode ser observado melhor na Tabela F.1. Para ilustrar essa observação, no Gráfico 4.2 é apresentado o comportamento com a temperatura entre os dados experimentais do biodiesel de nabo (BASSO; MEIRELLES; BATISTA, 2013) e preditos com os métodos avaliados.



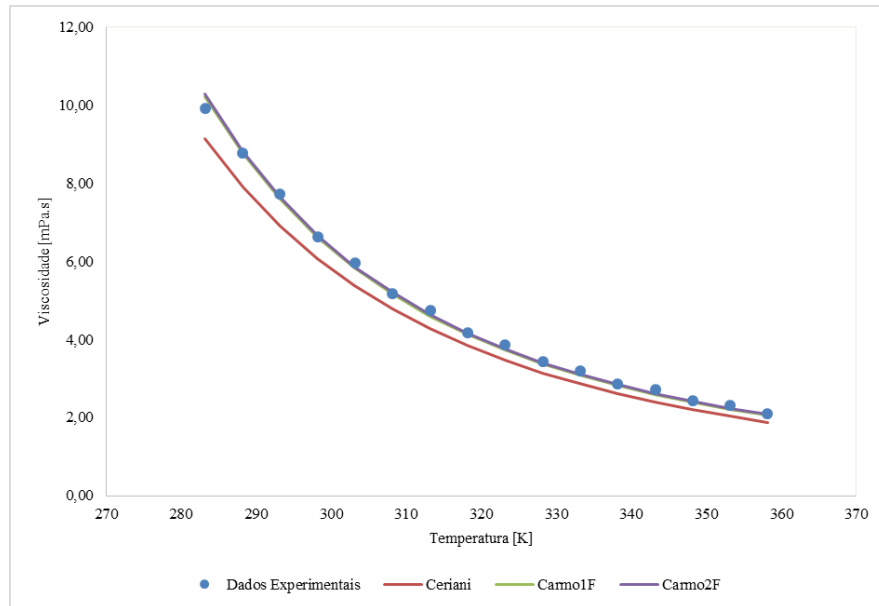


Gráfico 4.2 – Comportamento da viscosidade de biodiesel etílico de rabanete (BASSO; MEIRELLES; BATISTA, 2013) com a temperatura.

Para altas pressões, os métodos Carmo1F e Carmo2F também apresentaram melhores previsões. Isso era esperado, pois a viscosidade calculada à pressão ambiente é usada como o valor de referência da Equação 4.3. É importante mencionar que os valores referentes à influência da pressão (parâmetros  $a$  e  $b$ ) da Equação 4.3 foram os mesmos para os três modelos avaliados. No Gráfico 4.3, pode-se avaliar com mais clareza que o método de Ceriani apresentou os maiores desvios para a viscosidade a altas pressões.

O que pode ter influenciado um resultado pior para o método de Ceriani foi a regra de mistura utilizada no método de Ceriani (regra de Grunberg-Nissan simplificada). Por outro lado, a regra de Lee-Kesler apresentou-se satisfatória para gerar o pseudocomponente nos cálculos de viscosidade do biodiesel.

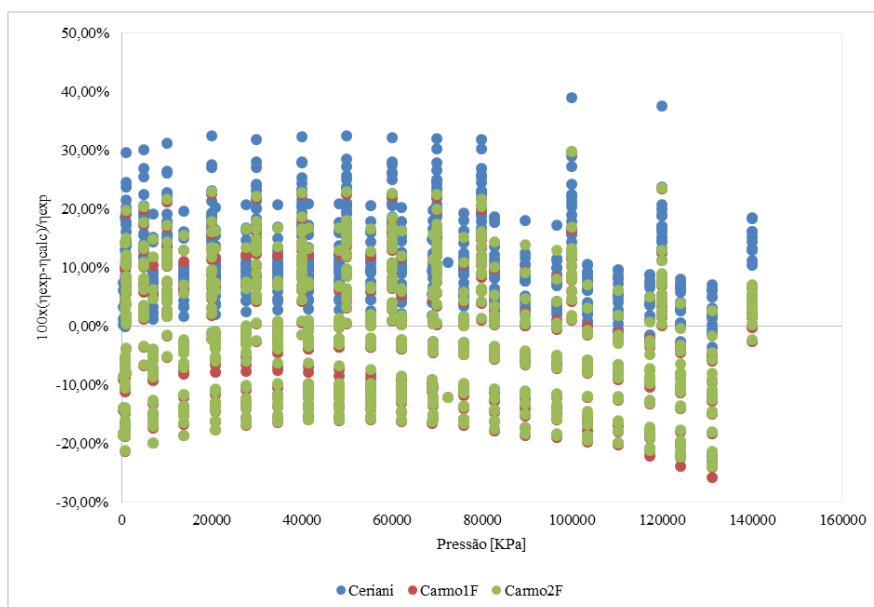


Gráfico 4.3 - Distribuição dos desvios entre as viscosidades experimentais e calculadas para os três métodos avaliados.

#### 4.4 Conclusão

Dois modelos baseado no princípio dos estados correspondentes foram desenvolvidos. Um baseado em um fluido de referência (Carmo1F) e o outro em dois fluidos de referências (Carmo2F). Para avaliar a capacidade preditiva dos modelos vários dados experimentais de ésteres puros e biodieseis foram utilizados. Para cálculo de viscosidade de biodiesel a regra de misturas de Lee e Kesler (1975) foi utilizada para gerar as propriedades do pseudocomponente (biodiesel). O modelo proposto por Ceriani, Gonçalves e Coutinho (2011) foi comparado com os modelos propostos.

Um algoritmo foi desenvolvido para avaliar os melhores fluidos de referência para a predição da viscosidade do biodiesel. Os fluidos encontrados foram ME-C18:1 e EE-C18:1 para biodieseis metílicos e etílicos, respectivamente, utilizando o método de Carmo1F. Para o método de Carmo2F, os fluidos de referência escolhidos foram ME-C12:0 e ME-C18:1, para biodieseis metílicos, e EE-C12:0 e EE-C18:1, para biodieseis etílicos.

O modelo de Carmo1F não apresentou bons resultado para a predição da viscosidade de ésteres puros. Já o modelo de Carmo2F apresentou os melhores resultados para ésteres saturados, enquanto o modelo de Ceriani apresentou os melhores resultados gerais para ésteres puros. No caso de biodieseis, o melhor modelo foi o de Carmo2F. O modelo de Carmo1F apresentou resultados similares a Carmo2F. O modelo de Ceriani apresentou os piores resultados, dentre os métodos avaliados. A provável causa para o método de Ceriani ter apresentado resultados inferiores aos outros dois métodos proposto é o fato de se utilizar a regra

de mistura de Grunberg-Nissan simplificada. Outras regras de misturas devem ser avaliadas para o modelo de Ceriani.

## CAPÍTULO 5 PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA SISTEMAS CONTENDO BIODIESEL – ÁLCOOL - GLICEROL

Artigo Publicado na Revista Fuel: do Carmo, F. R., Evangelista, N. S., Santiago-Aguiar, R.S., Fernandes, F. A. N., de Sant'Ana, H. B. *Evaluation of optimal activity coefficient models for modeling and simulation of liquid-liquid equilibrium of biodiesel+glycerol+alcohol systems*, Fuel, 125, 57-65, 2014.

### 5.1 Introdução

Após a etapa reacional do processo industrial de biodiesel, algumas etapas de purificação são necessárias para deixar o produto dentro de suas especificações técnicas (CHANG; LIU, 2010). A Figura 6.1 apresenta um fluxograma simplificado do processo industrial do biodiesel com suas etapas de purificação.

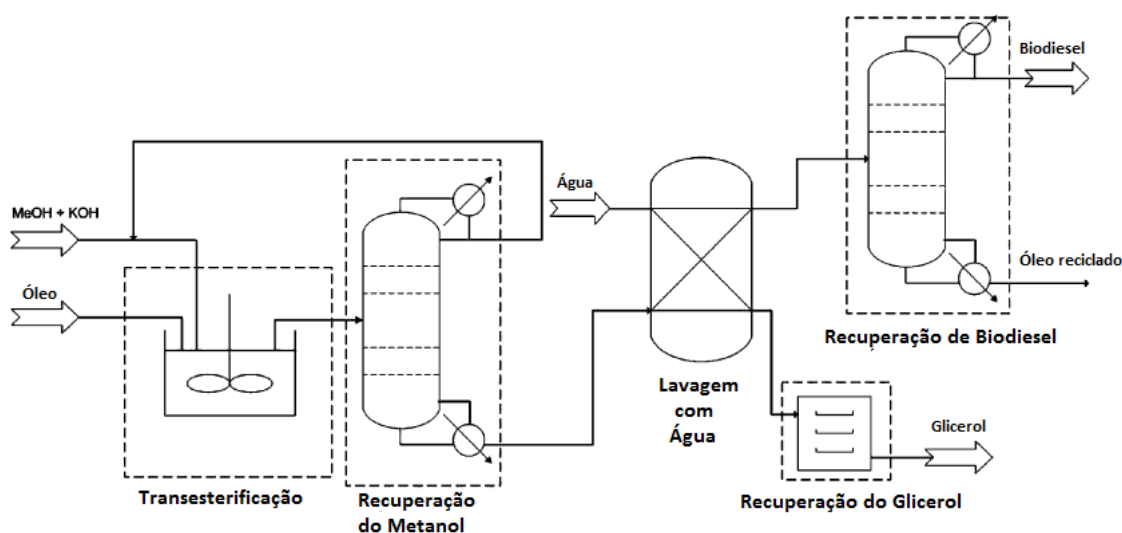


Figura 5.1 – Fluxograma simplificado do processo industrial de biodiesel metílico.  
Fonte: Chang e Liu (2010).

Embora o processo de transesterificação seja consolidado, dificuldades são encontradas na busca de determinar condições operacionais ótimas para as etapas de purificação, pois os dados de equilíbrio de fases para essas etapas ainda são muito escassos (CHANG; LIU, 2010; KURAMOCHI et al., 2009)

Como o biodiesel pode ser obtido de diversas matérias-primas, sua composição pode ser bem variada. Com isso, obter dados experimentais do equilíbrio de fases de todos sistemas que apresentam biodiesel é impossível. Quando dados de equilíbrio de fases de um

processo de separação de interesse não estão disponíveis, métodos baseados no conceito de contribuição de grupos, como UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975) e ASOG (KOJIMA; TOCHIGI, 1979) podem ser uma ótima ferramenta para o estudo e simulação do processo de separação desejado (KURAMOCHI et al., 2009).

A maioria dos trabalhos de simulação de processos de produção de biodiesel encontrados na literatura, consideram o biodiesel como um pseudocomponente, geralmente o componente majoritário de sua composição (CHANG; LIU, 2010). Esse procedimento pode ser perigoso, pois, como já comentado, o biodiesel pode apresentar diversos componentes em sua composição.

O objetivo desse capítulo foi avaliar a capacidade preditiva de três versões do modelo UNIFAC (UNIFAC-Original, UNIFAC-LLE e UNIFAC-Dortmund) e do modelo ASOG para cálculo de equilíbrio líquido-líquido do tipo biodiesel + glicerol + álcool. Além disso, avaliou-se a metodologia do pseudocomponente com os métodos NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968) e UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975).

## **5.2 Modelos de Coeficientes de Atividade**

A descrição dos modelos de coeficiente de atividade utilizado neste trabalho estão no Apêndice G.

## **5.3 Metodologia**

### **5.3.1 Banco de Dados**

Para estudar a capacidade preditiva dos métodos UNIFAC, UNIFAC-LLE, UNIFAC-Dortmund e ASOG dados experimentais do sistema de equilíbrio líquido-líquido de biodiesel + glicerol + álcool (metanol e etanol) foram coletados da literatura. Apenas dados que apresentavam a composição de ésteres do biodiesel foram utilizados nesta análise. Além de dados com biodiesel, também foram utilizados dados de sistemas com metil oleato + glicerol + metanol, por se tratar de um tipo de pseudocomponente bastante utilizado por alguns autores em simulações de produção de biodiesel, como comenta Chang e Liu (2010). Com os dados de equilíbrio de metil oleato + glicerol + metanol, parâmetros para os modelos NRTL e UNIQUAC foram obtidos e aplicados na predição de sistemas de biodiesel posteriormente. Na Tabela 5.1

são apresentados os sistemas estudados neste trabalho. Nas Tabelas 5.2 e 5.3 são mostrados os perfis de ésteres dos biodieseis estudados.

Tabela 5.1 – Sistemas utilizados para a avaliação dos métodos de coeficiente de atividade.

NS	Sistema	NLA <sup>1</sup>	T [K]	Referência
<b>Sistemas com biodieseis metílicos</b>				
1	biodiesel de mamona + glicerol + metanol	7	298,15	(FRANÇA et al., 2009)
2	biodiesel de palma + glicerol + metanol	5	293,20	(ROSTAMI et al., 2012)
3	biodiesel de palma + glicerol + metanol	5	303,20	(ROSTAMI et al., 2012)
4	biodiesel de palma + glicerol + metanol	5	313,20	(ROSTAMI et al., 2012)
5	biodiesel de soja + glicerol + metanol	5	293,20	(ROSTAMI et al., 2012)
6	biodiesel de soja + glicerol + metanol	5	303,20	(ROSTAMI et al., 2012)
7	biodiesel de soja + glicerol + metanol	5	313,20	(ROSTAMI et al., 2012)
8	biodiesel comercial + glicerol + metanol	9	293,15	(CSERNICA; HSU, 2011)
9	biodiesel de <i>Jatropha curcas L.</i> + glicerol + metanol	3	298,15	(ZHOU; LU; LIANG, 2006)
10	biodiesel de <i>Jatropha curcas L.</i> + glicerol + metanol	3	308,15	(ZHOU; LU; LIANG, 2006)
11	biodiesel de <i>Jatropha curcas L.</i> + glicerol + metanol	5	318,15	(ZHOU; LU; LIANG, 2006)
12	biodiesel de <i>Jatropha curcas L.</i> + glicerol + metanol	4	328,15	(ZHOU; LU; LIANG, 2006)
13	metil oleato + glicerol + metanol	5	333,15	(NEGI et al., 2006)
14	metil oleato + glicerol + metanol	1	408,15	(NEGI et al, 2006)
15	metil oleato + glicerol + metanol	11	313,15	(ANDREATTA et al., 2008)
16	metil oleato + glicerol + metanol	10	333,15	(ANDREATTA et al., 2008)
17	metil oleato + glicerol + metanol	5	353,15	ANDREATTA et al., 2008)
18	metil oleato + glicerol + metanol	3	373,15	ANDREATTA et al., 2008)
19	metil oleato + glicerol + metanol	2	393,15	ANDREATTA et al., 2008)
<b>Sistemas com biodieseis etílicos</b>				
1	biodiesel de soja + glicerol + etanol	4	298,15	(MACHADO et al., 2012)
2	biodiesel de soja + glicerol + etanol	5	303,15	(MACHADO et al, 2012)
3	biodiesel de algodão + glicerol + etanol	6	293,15	(MESQUITA et al., 2012)
4	biodiesel de algodão + glicerol + etanol	6	313,15	(MESQUITA et al., 2012)
5	biodiesel de algodão + glicerol + etanol	6	333,15	(MESQUITA et al., 2012)
6	biodiesel de soja + glicerol + etanol	5	300,15	(LIU et al., 2008)
7	biodiesel de soja + glicerol + etanol	5	323,15	(LIU et al., 2008)
8	biodiesel de soja + glicerol + etanol	5	343,15	(LIU et al., 2008)
9	biodiesel de soja + glicerol + etanol	5	293,15	(MESQUITA et al., 2011a)
10	biodiesel de soja + glicerol + etanol	5	323,15	(MESQUITA et al., 2011)
11	biodiesel de girassol + glicerol + etanol	6	298,15	(MESQUITA et al., 2011)
12	biodiesel de girassol + glicerol + etanol	6	313,15	(MESQUITA et al., 2011)
13	biodiesel de mamona + glicerol + etanol	6	298,15	(MACHADO et al., 2011)
14	biodiesel de mamona + glicerol + etanol	7	333,20	(MACHADO et al., 2011)
15	biodiesel de canola + glicerol + etanol	5	303,15	(OLIVEIRA et al., 2011)

<sup>1</sup> Número de Linhas de Amarração

Tabela 5.2 – Composição dos biodieseis metílicos estudados.

Ésteres metílicos	Biodiesel				
	mamona <sup>1</sup>	palma <sup>2</sup>	soja <sup>2</sup>	comercial <sup>3</sup>	<i>Jatropha</i> <sup>4</sup>
C12:0	-	0,29	-	-	-
C14:0	-	1,05	0,07	33,00	0,37
C16:0	0,74	40,01	11,49	14,70	13,34
C16:1	-	0,11	0,11	-	0,99
C18:0	0,92	4,17	5,08	9,10	4,91
C18:1	2,72	43,09	25,37	36,80	32,03
C18:1,OH	90,05	-	-	-	-
C18:2	4,32	11,09	51,18	1,70	45,05
C18:2,OH	0,93	-	-	-	-
C18:3	0,32	0,19	5,95	4,70	0,23
C20:0	-	-	0,20	-	0,16
C20:1	-	-	0,26	-	-
C20:2	-	-	-	-	2,92
C22:0	-	-	0,29	-	-

<sup>1</sup>(FRANÇA et al., 2009) / <sup>2</sup>(ROSTAMI; MAHMOUDI; NOWROOZI, 2012) / <sup>3</sup>(CSERNICA;HSU, 2011) / <sup>4</sup>(ZHOU; LIANG, 2006)

Tabela 5.3 – Composição dos biodieseis etílicos estudados.

Ésteres Etílicos	Biodiesel						
	soja <sup>1</sup>	algodão <sup>2</sup>	soja <sup>3</sup>	soja <sup>4</sup>	girassol <sup>4</sup>	mamona <sup>5</sup>	canola <sup>6</sup>
C14:0	0,00	24,92	12,63	11,32	7,10	1,10	4,99
C16:0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32
C16:1	0,00	0,00	5,25	3,13	4,80	0,00	2,15
C18:0	12,33	20,65	23,74	23,87	22,60	2,70	61,04
C18:1	0,00	52,09	48,28	54,94	65,50	4,90	22,49
C18:1,OH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	90,90	0,00
C18:2	0,00	2,34	10,10	4,94	0,00	0,40	8,13
C18:3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,88
C20:0	25,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C20:1	55,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C20:1,OH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C20:2	6,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C20:3	0,00	0,00	0,00	1,80	0,00	0,00	0,00
C22:0	0,00	24,92	12,63	11,32	7,10	1,10	4,99

<sup>1</sup>(MACHADO et al., 2012) / <sup>2</sup>(MESQUITA, et al., 2012) / <sup>3</sup>(LIU et al., 2008) / <sup>4</sup>(MESQUITA, et al., 2011) / <sup>5</sup>(MACHADO et al., 2011) / <sup>6</sup>(OLIVEIRA et al., 2011)

### 5.3.2 Avaliação dos modelos e estimativa de parâmetros

O equilíbrio líquido-líquido de todos os sistemas foram preditos utilizando os modelos de contribuição de grupos: ASOG, UNIFAC, UNIFAC-LLE e UNIFAC-Dortmund. Todos os componentes presentes em cada biodiesel foram considerados nos cálculos utilizando os modelos preditivos.

Parâmetros dos métodos NRTL e UNIQUAC para os sistemas que consistem em metil oleato + glicerol + metanol foram estimados. O metil oleato foi utilizado como pseudocomponente para a predição dos sistemas estudados utilizando os modelos NRTL e UNIQUAC.

O programa TML-LLE 2.0, desenvolvido em FORTRAN e desenvolvido por Stragevitch ((STRAGEVITCH; D'ÁVILA, 1997; STRAGEVITCH, 1997), foi utilizado para a estimativa dos parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC. O programa é baseado em algoritmos de cálculos flash do tipo líquido-líquido. Para a estimativa dos parâmetros o programa utiliza o método Simplex (NELDER; MEAD, 1965) para minimizar a seguinte função objetivo baseada nas composições das fases:

$$F = \sum_{k=1}^D \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{N-1} \left\{ \left( x_{ijk}^{1,exp} - x_{ijk}^{1,calc} \right)^2 + \left( x_{ijk}^{2,exp} - x_{ijk}^{2,calc} \right)^2 \right\} \quad (5.1)$$

Onde  $D$ ,  $M$  e  $N$  são o número de conjuntos de dados, o número de linhas de amarrações e o número de componentes do sistema, respectivamente;  $x_{ijk}$  é a composição do componente “ $i$ ”, na linha de amarração “ $j$ ” do conjunto de dados “ $k$ ”; os superescritos  $exp$  e  $calc$ , indicam a composição experimental e a composição calculada pelo método avaliado, respectivamente.

O parâmetro utilizado pelo TML-LLE 2.0 para avaliar os modelos estudados foi a raiz quadrada da média dos desvios quadrados ( $RMSD$ ):

$$RMSD(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \left\{ \left( x_{ij}^{1,exp} - x_{ij}^{1,calc} \right)^2 + \left( x_{ij}^{2,exp} - x_{ij}^{2,calc} \right)^2 \right\}}{2MN}} \quad (5.2)$$

## 5.4 Resultados e Discussões

Os parâmetros binários para os pares metil oleato/metanol, metil oleato/glicerol e metanol/glicerol para o método NRTL estão apresentados na Tabela 5.4. Já os parâmetros estimados para o método UNIQUAC estão presentes na Tabela 5.5. Os valores utilizados de áreas e volumes de van der waals utilizados estão presentes na Tabela 5.6.

Tabela 5.4 – Parâmetros binários do modelo NRTL para os sistema metil oleato + glicerol + metanol.

<b>I</b>	<b>j</b>	$\tau_{ij}^0$	$\tau_{ji}^0$	$\tau_{ij}^1$ [1/K]	$\tau_{ji}^1$ [1/K]	$\alpha$
Methanol	glicerol	447,58	-620,81	-0,12821	0,11475	0,23623
Methanol	metil oleato	917,05	1193,3	0,55898E-1	-3,9036	0,39480
Glycerol	metil oleato	2972,2	2995,6	-0,74256E-1	0,95526E-2	0,22077



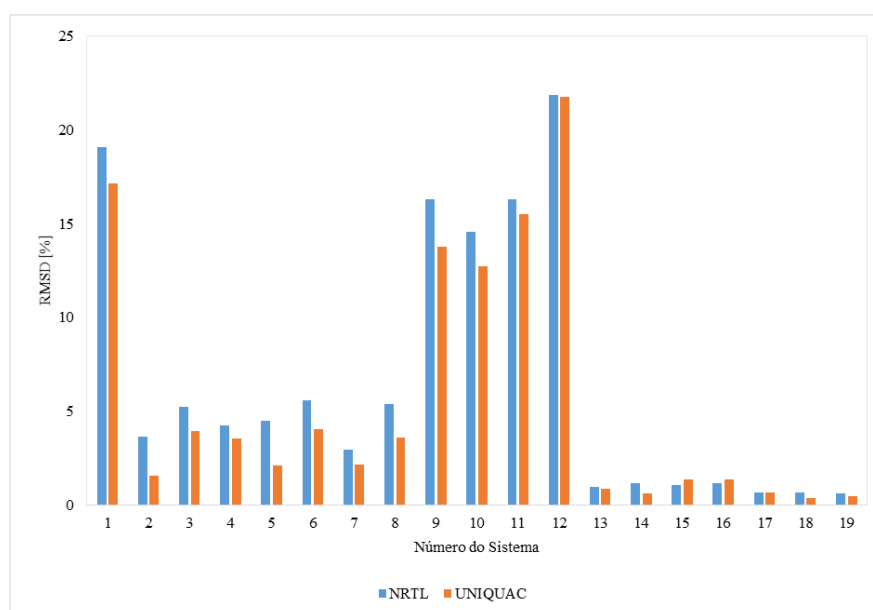
Tabela 5.5 – Parâmetros estruturais de van der Waals usados no modelo UNIQUAC para os componentes do sistema metil oleato + glicerol + metanol

Componente	r	q	q'
metanol	1,9011	2,0480	2,0480
glicerol	5,0232	5,2200	5,2200
metil oleato	13,3625	11,0030	11,0030

Tabela 5.6 – Parâmetros binários do modelo UNIQUAC para o sistema metil oleato + glicerol + metanol.

I	J	$a_{ij}^0$	$a_{ji}^0$	$a_{ij}^1$ [1/K]	$a_{ji}^1$ [1/K]
Methanol	Glycerol	-331,91	477,12	0,043739	-0,096208
Methanol	metil oleato	1,7308	202,31	-0,055630	0,075429
Glycerol	metil oleato	-16,451	341,92	-0,038846	0,047186

Nas Tabelas H.1 e H.2 do Apêndice H estão os valores calculados de *RMSD* obtidos, respectivamente, para os sistemas com biodiesel metílico + glicerol + metanol e biodiesel etílico + glicerol + etanol. O perfil dos *RMSD* para os métodos NRTL e UNIQUAC são apresentados no Gráfico 5.1.

Gráfico 5.1 – Perfil do *RMSD* dos sistemas de biodiesel + glicerol + metanol para os métodos NRTL e UNIQUAC

O valor do *RMSD* para os métodos NRTL e UNIQUAC foram de 9,1% e 8,2%, respectivamente. O menor valor de *RMSD* para ambos os modelos foram obtidos para os sistemas compostos por metil oleato + glicerol + metanol, o que era esperado, pois as estimativas dos parâmetros foram realizadas utilizando esses sistemas. Nos Gráficos 5.2 e 5.3 são apresentados os valores experimentais (ANDREATTA et al., 2008) e calculados pelos métodos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, para o sistema de metil oleato + glicerol + metanol a 313,15 K.

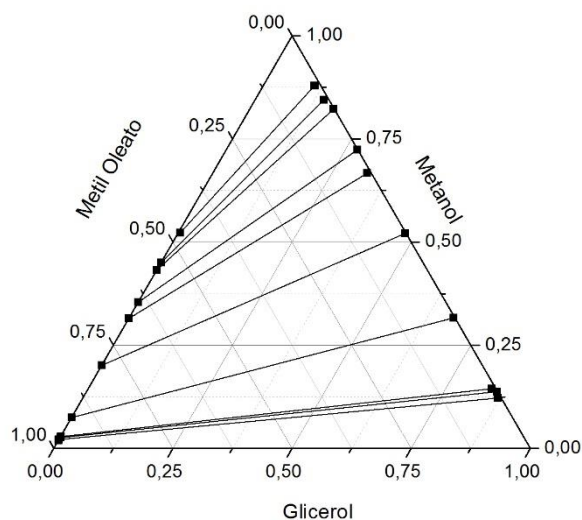


Gráfico 5.2 – Diagrama ternário para o sistema formado por metil oleato + glicerol + metanol a 323,15 K. Os quadrados vazios ligados por linhas tracejadas representam os dados experimentais (ANDREATTA et al., 2008). Os quadrados cheios ligados por linhas sólidas representam o sistema modelado pelo método NRTL.

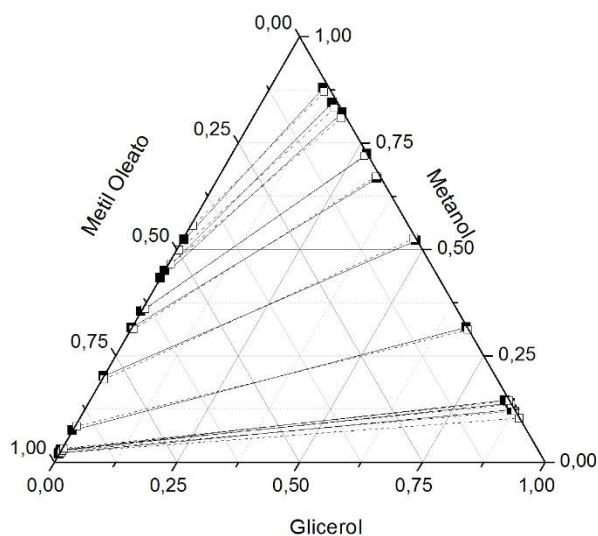


Gráfico 5.3 – Diagrama ternário para o sistema formado por metil oleato + glicerol + metanol a 323,15 K. Os quadrados vazios ligados por linhas tracejadas representam os dados experimentais (ANDREATTA et al., 2008). Os quadrados cheios ligados por linhas sólidas representam o sistema modelado pelo método UNIQUAC.

Os maiores valores de *RMSD* para os modelos NRTL e UNIQUAC foram obtidos para o sistema composto por biodiesel de *Jatropha curcas* + glicerol + metanol (ZHOU; LU; LIANG, 2006). A alta concentração de metanol nesses sistemas pode ser a explicação para isso, pois maiores serão as probabilidades de formação de ligações de hidrogênio, tornando o sistema mais distante da idealidade. O sistema formado por biodiesel de mamona + glicerol + metanol a 298,15 K (FRANÇA et al., 2009) também apresentou *RMSD* elevado, isso ocorreu devido

fato do metil oleato (ME-C18:1) ter sido usado como pseudocomponente e o biodiesel de mamona ter o metil ricinoleato (ME-C18:1,OH) como componente majoritário (>90%).

Os perfis do *RMSD* para todos os modelos de contribuição de grupos avaliados são mostrados nos Gráficos 5.4 e 5.5 para sistemas com biodieseis metílicos e com biodieseis etílicos, respectivamente.

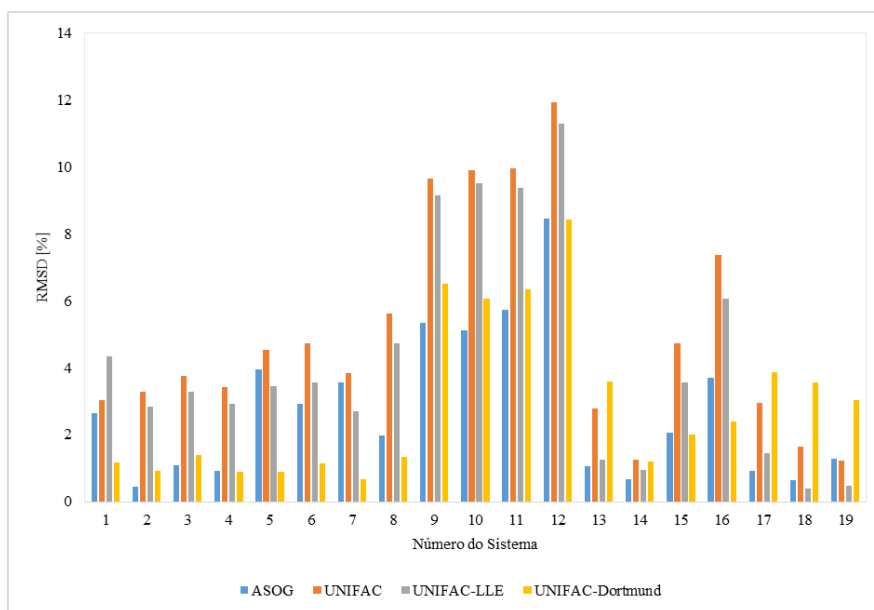


Gráfico 5.4 – Perfil do *RMSD* dos sistemas de biodiesel + glicerol + metanol para os métodos ASOG, UNIFAC, UNIFAC-LLE e UNIFAC-Dortmund.

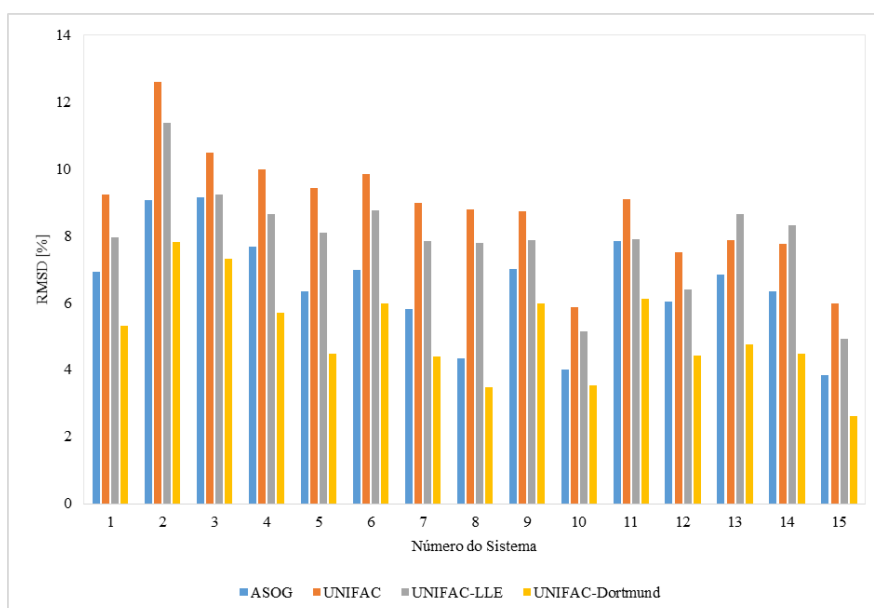


Gráfico 5.5 – Perfil do *RMSD* dos sistemas de biodiesel + glicerol + metanol para os métodos ASOG, UNIFAC, UNIFAC-LLE e UNIFAC-Dortmund.

As melhores predições para sistemas com biodiesel + glicerol + metanol foram obtidas com o método UNIFAC-Dortmund ( $RMSD=3,6\%$ ), seguido pelo método ASOG ( $RMSD=3,7\%$ ). O modelo UNIFAC apresentou as piores predições ( $RMSD=6,2\%$ ). O Gráfico 5.6 representa o diagrama ternário contendo valores experimentais e preditos pelo método ASOG para o sistema composto por biodiesel de soja + glicerol + metanol a 293,20 K (ROSTAMI et al., 2012).

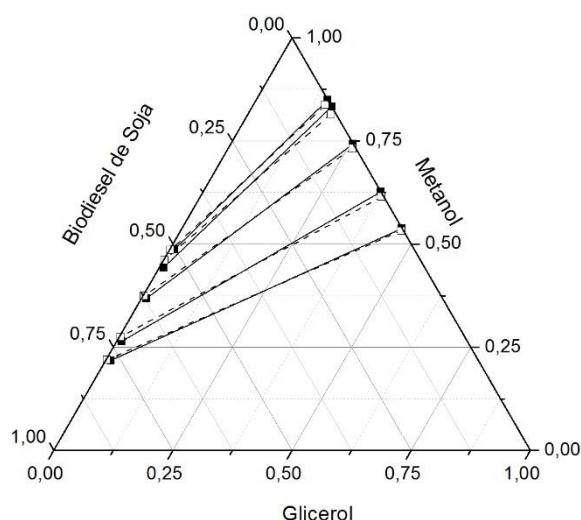


Gráfico 5.6 – Diagrama ternário para o sistema formado por biodiesel de soja + glicerol + metanol a 293,20 K. Os quadrados vazios ligados por linhas tracejadas representam os dados experimentais (ROSTAMI et al., 2012). Os quadrados cheios ligados por linhas sólidas representam o sistema modelado pelo método ASOG.

Para sistemas constituídos de biodiesel + glicerol + etanol o método UNIFAC-Dortmund novamente apresentou as melhores predições ( $RMSD=5,2\%$ ), seguido do método ASOG ( $RMSD=6,6\%$ ). O método UNIFAC, novamente, apresentou o pior resultado ( $RMSD=8,8\%$ ). No Gráfico 5.7 é apresentado o diagrama ternário contendo os dados experimentais (MESQUITA et al., 2011b) e calculados pelo método UNIFAC para o sistema biodiesel de soja + glicerol + etanol a 323,15 K.

Os menores valores de  $RMSD$  foram observados para os sistema com biodiesel de canola + glicerol + etanol a 303,15 K (OLIVEIRA et al., 2011) e biodiesel de algodão + glicerol + etanol (MESQUITA et al., 2012). A tendência observada foi que os modelos apresentaram menos acurados para sistemas com biodieseis etílicos, quando comparado com os sistemas com biodieseis metílicos.

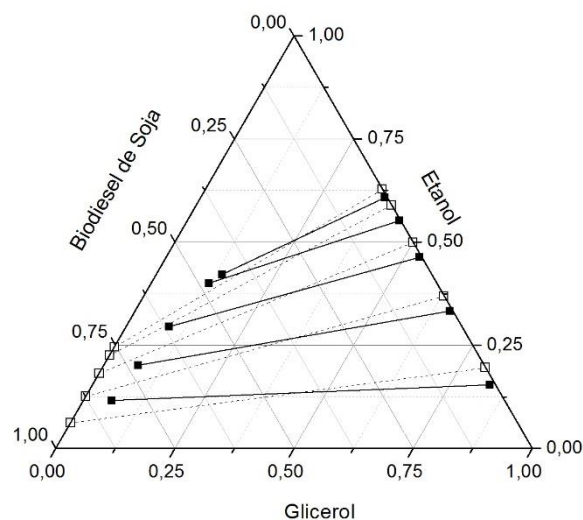


Gráfico 5.7 – Diagrama ternário para o sistema formado por biodiesel de soja + glicerol + etanol a 323,15 K. Os quadrados vazios ligados por linhas tracejadas representam os dados experimentais (MESQUITA et al., 2011b). Os quadrados cheios ligados por linhas sólidas representam o sistema modelado pelo método UNIFAC.

O modelo UNIFAC, juntamente com o modelo UNIFAC-LLE apresentaram os piores resultados. A causa dessa observação pode estar relacionada com a parte residual dos dois modelos, que apresentam seus parâmetros binários independente com a temperatura, tornando os métodos menos precisos para amplos intervalos de temperatura. Por outro lado, os modelos ASOG e UNIFAC-Dortmund apresentam seus parâmetros binários como funções da temperatura, com isso, tais métodos apresentam-se mais precisos para amplos intervalos de temperatura.

## 5.5 Conclusão

Dados de equilíbrio líquido-líquido entre biodiesel + glicerol + álcool (metanol ou etanol) foram utilizados para avaliar a capacidade preditiva dos seguintes modelos de coeficientes de atividade: NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, UNIFAC-LLE, UNIFAC-Dortmund e ASOG. Os modelos que apresentaram as melhores predições foram o modelo UNIFAC-Dortmund e ASOG. O termo residual simplificado dos modelos UNIFAC e UNIFAC-LLE provavelmente são a causa de tais modelos terem apresentado as piores predições para os sistemas estudados. Com isso, para simulações de processo de biodiesel, os modelos UNIFAC-Dortmund e ASOG são os mais indicados para a etapa de recuperação de glicerol.

## CONCLUSÕES GERAIS

Métodos baseados no conceito de contribuição de grupos e no princípio dos estados correspondentes foram avaliados para a predição de densidade, viscosidade e do equilíbrio líquido-líquido de sistemas que contém biodiesel.

No segundo capítulo deste documento, avaliaram-se diversos métodos para a predição de temperatura normal de fusão, temperatura normal de ebulição e propriedades críticas. No caso da temperatura normal de fusão, correlações baseadas no número de carbonos na cadeia proveniente do ácido graxo foi desenvolvida, pois os métodos avaliados para essa propriedade não apresentaram resultados satisfatórios. Os métodos de Constantinou e Gani (1994) e Marrero e Gani (2001) são os métodos sugeridos para o cálculo da temperatura normal de ebulição de ésteres metílicos e etílicos, respectivamente. Os pacotes de propriedades ( $T_c$  –  $P_c$  e  $\omega$ ) escolhidos, dentre os 1040 avaliados, foram os constituídos pelos métodos de TU-AB-GS (para ésteres metílicos), e dos métodos FD-SJ-GS (para ésteres etílicos). Para os hidroxieésteres o pacote formado por NL-NL-HP segue como sugestão. Para o volume crítico de ésteres, o método sugerido foi o de Marrero e Pardillo (1999).

No capítulo três, os métodos sugeridos no capítulo dois foram aplicados no modelo de Rackett-Soave para o cálculo da densidade de ésteres e biodieseis. Os valores calculados pela equação de Rackett-Soave foram comparados com mais de 3063 dados experimentais de ésteres puros e 2295 dados experimentais de biodieseis. Três versões do método de contribuição de grupos GCVOL também foram avaliadas. A equação de Rackett-Soave apresentou bons resultados e pode ser aplicada para a predição de ésteres e biodiesel para uma ampla faixa de temperatura e pressão.

Dois modelos baseados no princípio dos estados correspondentes foram propostos no capítulo quatro, um que utiliza um fluido de referência e outro que utiliza dois fluidos de referência. O modelo que utiliza dois fluidos de referência apresentou bons resultados para ésteres saturados, porém não é indicado para ésteres insaturados. O modelo com um fluido de referência não apresentou resultados satisfatórios para ésteres puros. O modelo de Ceriani (2011), outro modelo avaliado, foi o que apresentou melhores resultados para ésteres puros. Entretanto, para o cálculo da viscosidade de biodiesel os modelos baseados no princípio dos estados correspondentes apresentaram melhores resultados que o modelo Ceriani.

Métodos de contribuição de grupos para o coeficiente de atividade foram avaliados no capítulo cinco. Sistemas contendo biodiesel + álcool + glicerol foram comparados com valores preditos pelos métodos UNIFAC, UNIFAC-LLE, UNIFAC-Dortmund e ASOG. Todos

os componentes presentes no biodiesel foram considerados nos cálculos. Os métodos UNIFAC-Dortmund e ASOG apresentaram os melhores resultados e por isso são os indicados para simulações de processos de produção de biodiesel. No capítulo cinco também avaliou-se a metodologia de se utilizar um pseudocomponente para a predição do equilíbrio líquido-líquido estudado. Observou-se que a utilização do pseudocomponente pode acarretar em erros elevados, dependendo do biodiesel do sistema.

## SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- a) Aplicação dos métodos sugeridos no capítulo 2 para cálculos de propriedades de ésteres puros e biodieseis utilizando equações de estado cúbicas;
- b) Acrescentar fatores de correção nas equações de viscosidade propostas no capítulo 4;
- c) Avaliar a aplicação de equações cúbicas de estado preditivas PSRK e VTPR para a predição do equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel, pois tais modelos utilizam os métodos de contribuição de grupos UNIFAC estudado no capítulo 5 e que apresentaram bons resultados na predição do equilíbrio líquido-líquido de sistemas formados por biodiesel + álcool + glicerol;
- d) Aplicar os métodos sugeridos no capítulo 2 em modelos baseados no princípio dos estados correspondentes para o cálculo de outras propriedades, como pressão de vapor, entalpia de vaporização, capacidade calorífica, dentre outras propriedades.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASBERG-PETERSEN, K.; KNUDSEN, K.; FREDENSLUND, A. Prediction of viscosities of hydrocarbon mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 70, n. 2-3, p. 293–308, dez. 1991.

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116–128, jan. 1975.

ALLEN, C. A. W. et al. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. **Fuel**, v. 78, n. 11, p. 1319–1326, set. 1999.

AMBROSE, D. **Correlation and estimation of vapour-liquid critical properties. I Critical temperatures of organic compounds**. Teddington: [s.n.].

AMBROSE, D. **Correlation and estimation of vapour-liquid critical properties. II Critical pressures and volumes of organic compounds**. Teddington: [s.n.].

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

AN, H. et al. Detailed physical properties prediction of pure methyl esters for biodiesel combustion modeling. **Applied Energy**, v. 102, p. 647–656, fev. 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, n. 2-3, p. 235–242, fev. 2011.

ANDREATTA, A. E. et al. Phase Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate , Glycerol , and Methanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 5157–5164, 2008.

ARDILA, Y. C. et al. Experimental Determination of Binodal Curves and Study of the Temperature in Systems Involved in the Production of Biodiesel with Ethanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 11, p. 4592–4596, 11 nov. 2010.

ARVELOS, S. et al. Evaluation of different contribution methods over the performance of Peng–Robinson and CPA equation of state in the correlation of VLE of triglycerides, fatty esters and glycerol+CO<sub>2</sub> and alcohol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 362, p. 136–146, jan. 2014.

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

BARABÁS, I. Predicting the temperature dependent density of biodiesel–diesel–bioethanol blends. **Fuel**, v. 109, p. 563–574, jul. 2013.

BAROUTIAN, S. et al. Densities of Ethyl Esters Produced from Different Vegetable Oils. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, p. 2222–2225, 2008a.

BAROUTIAN, S. et al. Density of Palm Oil-Based Methyl Ester. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 3, p. 877–880, mar. 2008b.

BAROUTIAN, S. et al. Densities and Viscosities of Binary Blends of Methyl Esters + Ethyl Esters and Ternary Blends of Methyl Esters + Ethyl Esters + Diesel Fuel from T = (293.15 to 358.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 5, p. 1387–1395, 10 maio 2012.

BASSO, R. C.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Biodiesel Produced by Ethanolysis : Melting Profile , Densities , and Viscosities. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 5907–5914, 2013.

BENJUMEA, P.; AGUDELO, J.; AGUDELO, A. Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends. **Fuel**, v. 87, n. 10-11, p. 2069–2075, ago. 2008.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1960.

BLANGINO, E.; RIVERÓS, A. F.; ROMANO, S. D. Numerical expressions for viscosity, surface tension and density of biodiesel: analysis and experimental validation. **Physics and Chemistry of Liquids**, v. 46, n. 5, p. 527–547, out. 2008.

BOMMEL, M. J. VAN; OONK, H. A. J.; MILTENBURG, J. C. VAN. Heat Capacity Measurements of 13 Methyl Esters of n -Carboxylic Acids from Methyl Octanoate to Methyl Eicosanoate between 5 K and 350 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 49, p. 1036–1042, 2004.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. VAN. *B p o f h f f a*. v. 44, n. 6, p. 1429–1436, 2001.

CASTIER, M.; AMER, M. M. XSEOS: An evolving tool for teaching chemical engineering thermodynamics. **Education for Chemical Engineers**, v. 6, n. 2, p. e62–e70, abr. 2011.

CAVALCANTE, R. M. **Predição da Densidade de Biodiesel Proveniente de Diferentes Matérias-Primas.** [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

CERIANI, R. et al. Group Contribution Model for Predicting Viscosity of Fatty Compounds. p. 965–972, 2007.

CERIANI, R. et al. Densities and Viscosities of Vegetable Oils of Nutritional Value. p. 1846–1853, 2008.

CERIANI, R.; GONÇALVES, C. B.; COUTINHO, J. A. P. Prediction of Viscosities of Fatty Compounds and Biodiesel by Group Contribution. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 8, p. 3712–3717, 18 ago. 2011.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Predicting vapor–liquid equilibria of fatty systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 215, n. 2, p. 227–236, fev. 2004.

CHANG, A.-F.; LIU, Y. A. Integrated Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 3, p. 1197–1213, 3 fev. 2010.

CHEN, D. H.; DINIVAH, M. V.; JENG, C. Y. New acentric factor correlation based on the Antoine equation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 1, p. 241–244, jan. 1993.

CHEN, Y.-H. et al. Property modification of jatropha oil biodiesel by blending with other biodiesels or adding antioxidants. **Energy**, v. 36, n. 7, p. 4415–4421, jul. 2011.

CHHETRI, A. B.; WATTS, K. C. Densities of canola, jatropha and soapnut biodiesel at elevated temperatures and pressures. **Fuel**, v. 99, p. 210–216, set. 2012.

CHUEN, P. L.; PRAUSNITZ, J. M. Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Partial Molar Volumes in Nonpolar Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v. 13, n. 6, p. 1099–1107, 1967.

CONCEIÇÃO, M. M. et al. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 5, p. 964–975, jun. 2007.

CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. **AIChE Journal**, v. 40, p. 1697–1710, 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, n. 2, p. 409–433, set. 2002.

CORRE, R. et al. Densities and Viscosities of Fatty Acid Ethyl Esters and Biodiesels Produced by Ethanolysis from Palm , Canola , and Soybean Oils : Experimental Data and Calculation Methodologies. 2013.

CRESS, N. L. et al. Problem-solving and concept integration using a computational tool in first-year undergraduate chemical engineering. **Education for Chemical Engineers**, v. 7, n. 3, p. 133–138, ago. 2012.

CSERNICA, S. N.; HSU, J. T. Reverse-Phase Ternary Phase Diagram, Tie Lines, and Plait Point for Commercial Biodiesel–Glycerol–Methanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 2, p. 1012–1016, 19 jan. 2011.

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

DAUBERT, T. E.; DANNER, R. P. **Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: data compilation**. Washington, DC: Taylor & Francis, 1989.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 1, p. 14–34, jan. 2009.

DEMIRBAS, A. H.; DEMIRBAS, I. Importance of rural bioenergy for developing countries. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 8, p. 2386–2398, ago. 2007.

DERR, E. L.; DEAL, C. H. Analytical Solutions of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters. **1. Chem. E. Symp. Ser. No. 32 (Instn. Chem. Engrs., London)**, v. 3, p. 40, 1969.

DIAZ, O. C. **Measurement and Modelling Methodology for Heavy Oil and Bitumen Vapour Pressure**. [s.l.] University of Calgary, 2012.

DO CARMO, F. R. et al. Development of a new model for biodiesel viscosity prediction based on the principle of corresponding state. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 250–257, fev. 2012.

DOMANCICH, A. O. et al. Systematic generation of a CAPE-OPEN compliant simulation module from GAMS and FORTRAN models. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, n. 4, p. 421–429, abr. 2010.

DUNCAN, A. M. et al. High-Pressure Viscosity of Biodiesel from Soybean, Canola, and Coconut Oils. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 10, p. 5708–5716, 21 out. 2010.

DUNCAN, A. M. et al. High-Pressure Viscosity of Soybean-Oil-Based Biodiesel Blends with Ultra-Low-Sulfur Diesel Fuel. **Energy & Fuels**, v. 26, p. 7023–7036, 24 out. 2012.

DUNN, R. O.; BAGBY, M. O. Low-temperature properties of triglyceride-based diesel fuels: Transesterified methyl esters and petroleum middle distillate/ester blends. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 8, p. 895–904, ago. 1995.

DYMOND, J. H.; MALHOTRA, R. The Tait equation: 100 years on. **International Journal of Thermophysics**, v. 9, n. 6, p. 941–951, nov. 1988.

DZIDA, M. et al. High-Pressure Physicochemical Properties of Ethyl Caprylate and Ethyl Caprate. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 7, p. 1955–1962, 11 jul. 2013a.

DZIDA, M. et al. High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems. **Fuel**, v. 111, p. 165–171, set. 2013b.

EDMINSTER, W. C. Applied hydrocarbon thermodynamics Part 4. Compressibility factors and equations of state. **Petrochemical Refining**, v. 37, p. 173–179, 1958.

ELBRO, H. S.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Group contribution method for the prediction of liquid densities as a function of temperature for solvents, oligomers, and polymers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 12, p. 2576–2582, dez. 1991.

EVANGELISTA, N. S. et al. Development of a New Group Contribution Method Based on GCVOL Model for the Estimation of Pure Ionic Liquid Density over a Wide Range of Temperature and Pressure. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2014.

FEDORS, R. F. A relationship between chemical structure and the critical properties. **Chemical Engineering Communications**, v. 16, p. 149–151, 1982.

FEITOSA, F. X. et al. Viscosities and Densities of Binary Mixtures of Coconut + Colza and Coconut + Soybean Biodiesel at Various Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 9, p. 3909–3914, 9 set. 2010.

FRANÇA, B. B. et al. Liquid-Liquid Equilibria for Castor Oil Biodiesel + Glycerol + Alcohol †. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, p. 2359–2364, 2009.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, p. 1086–1099, 1975.

FREITAS, S. V. D. et al. Evaluation of Predictive Models for the Viscosity of Biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 1, p. 352–358, 20 jan. 2011.

FREITAS, S. V.D. et al. Measurement and prediction of high-pressure viscosities of biodiesel fuels. **Fuel**, v. 122, p. 223–228, abr. 2014.

GARCÍA, M. et al. Comparison of Methods for Estimating Critical Properties of Alkyl Esters and Its Mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 1, p. 208–218, 12 jan. 2012.

GARCÍA, M. et al. Density of alkyl esters and its mixtures: A comparison and improvement of predictive models. **Fuel**, v. 103, p. 232–238, jan. 2013.

GARCÍA SANTANDER, C. M. et al. Measurements of normal boiling points of fatty acid ethyl esters and triacylglycerols by thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 158–161, fev. 2012.

GERPEN, J. VAN et al. Biodiesel Production Technology Biodiesel Production Technology. n. July, 2004.

GERPEN, J. VAN. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1097–1107, jun. 2005.

GMEHLING, J. et al. **Dortmund Data Bank (DDB) overview. DDB data directory, version, 2010.**

GONÇALVES, C. B. et al. Viscosities of Fatty Mixtures: Experimental Data and Prediction. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, n. 5, p. 2000–2006, set. 2007.

GOODRUM, J. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. **Biomass and Bioenergy**, v. 22, n. 3, p. 205–211, mar. 2002.

GOUW, T. H.; VLUGTER, J. C. Physical Properties of Fatty Acid Methyl Esters . I . Density and Molar Volume. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 41, n. 2, p. 142–145, 1964.

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, n. 2, p. 125–164, jan. 1998.

GULDBERG, C. M. Über die Gesetze der Molekularvolumina und der Siedepunkte. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 5, p. 374–382, 1890.

HABRIOUX, M. et al. High Pressure Density and Speed of Sound in Two Biodiesel Fuels. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 3392–3398, 2013.

HAN, B.; PENG, D. A Group-Contribution Correlation for Predicting the Acentric Factors of Organic Compounds. **Canadian Journal on Chemical Engineering & Technology**, v. 71, n. 1980, p. 332–334, 1993.

HOEKMAN, S. K. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 143–169, jan. 2012.

HUANG, D.; ZHOU, H.; LIN, L. Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel. **Energy Procedia**, v. 16, p. 1874–1885, jan. 2012.

HUBER, M. L. et al. Model for the Thermodynamic Properties of a Biodiesel Fuel. n. 7, p. 3790–3797, 2009.

IHMELS, E. C.; GMEHLING, J. Extension and Revision of the Group Contribution Method GCVOL for the Prediction of Pure Compound Liquid Densities. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 2, p. 408–412, jan. 2003.

JOBACK, K. G. **No Title**. [s.l.] Massachusetts Institute of Technology, 1984.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions. **Chemical Engineering Communications**, v. 57, p. 233–247, 1987.

KAY, W. B. Density of Hydrocarbon. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, n. 9, p. 1014–1019, 1936.

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

KNOTHE, G.; CERMAK, S. C.; EVANGELISTA, R. L. Methyl esters from vegetable oils with hydroxy fatty acids: Comparison of lesquerella and castor methyl esters. **Fuel**, v. 96, p. 535–540, jun. 2012.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O. A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 9, p. 843–856, 26 jun. 2009.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. VAN. **The Biodiesel Handbook Editors**. [s.l.: s.n.]. p. 1–303

KOJIMA, K.; TOCHIGI, K. **Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method**. [s.l.] Kodansha, 1979.

KONTOGEORGIS, G. M. et al. Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 14, p. 4855–4868, jul. 2006.

KRISNANGKURA, K.; YIMSUWAN, T.; PAIRINTRA, R. An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures. **Fuel**, v. 85, n. 1, p. 107–113, jan. 2006.

KUMAR, S. et al. Physicochemical Properties of Jatropha Curcas Biodiesel þ Diesel Fuel No . 2 Binary Mixture at  $T = ( 288 . 15 \text{ to } 308 . 15 )$  K and Atmospheric Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 497–501, 2011.

KUMAR, S. et al. Densities and Speeds of Sound of Jatropha curcas Biodiesel + (C 4 –C 5 ) Alkan-1-ol Binary Mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 8, p. 2236–2242, 9 ago. 2012.

KURAMOCHI, H. et al. Application of UNIFAC models for prediction of vapor–liquid and liquid–liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel. **Fuel**, v. 88, n. 8, p. 1472–1477, ago. 2009.

LAESECKE, A.; FORTIN, T. J.; SPLETT, J. D. Density, Speed of Sound, and Viscosity Measurements of Reference Materials for Biofuels. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 3, p. 1844–1861, 15 mar. 2012.

LANG, X. et al. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. **Bioresource technology**, v. 80, n. 1, p. 53–62, out. 2001.

LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; ARMAS, O. Correlation for the estimation of the density of fatty acid esters fuels and its implications. A proposed Biodiesel Cetane Index. **Chemistry and physics of lipids**, v. 163, n. 7, p. 720–7, set. 2010.

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.



LIEW, K. Y.; SENG, C. E. Molal volumes of some n-Fatty acids and their methyl and ethyl esters. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 69, n. 8, p. 734–740, ago. 1992.

LIEW, K. Y.; SENG, C. E.; OH, L. L. Viscosities and densities of the methyl esters of some n-alkanoic acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69, n. 2, p. 155–158, fev. 1992.

LIU, X. et al. Liquid–Liquid Equilibrium for Systems of (Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Soybean Oil and Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Glycerol). **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 2, p. 359–362, fev. 2008.

LOPES, J. C. A. et al. Prediction of Cloud Points of Biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 05, n. 2, p. 747–752, 2008.

LU, H. et al. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. **Computers & Chemical Engineering**, v. 33, n. 5, p. 1091–1096, maio 2009.

LYDERSEN, A. L. **Estimation of Critical Properties of Organic Compounds**. Madison, Wisconsin: [s.n.].

MACHADO, A. B. et al. Liquid-Liquid Equilibrium Study in Ternary Castor Oil Biodiesel + Ethanol + Glycerol and Quaternary Castor Oil Biodiesel + Ethanol + Glycerol + NaOH Systems at (298.2 and 333.2) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 2196–2201, 2011.

MACHADO, A. B. et al. Liquid–Liquid Equilibria in Ternary and Quaternary Systems Present in Biodiesel Production from Soybean Oil at (298.2 and 333.2) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, p. 1417–1422, 2012.

MAGNUSSEN, T. UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 20, p. 331–339, 1981.

MARRERO, J.; GANI, R. Chapter 3 : Pure Component Property Estimation : Models & Databases. n. 000056, p. 45–57, 2004.

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

MATA, T. M. et al. Biodiesel Production from Corn Oil via Enzymatic Catalysis with Ethanol. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 5, p. 3034–3041, 17 maio 2012.

MENG, X.; JIA, M.; WANG, T. Predicting biodiesel densities over a wide temperature range up to 523K. **Fuel**, v. 111, p. 216–222, set. 2013.

MESQUITA, F. M. R. et al. Density , Excess Volumes , and Partial Volumes of Binary Mixtures of Soybean Biodiesel + Diesel and Soybean Biodiesel + n -Hexadecane at Different Temperatures and Atmospheric Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 153–157, 2011a.

MESQUITA, F. M. R. et al. Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Mixtures of Biodiesel ( Soybean or Sunflower ) + Glycerol + Ethanol at Different Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 4061–4067, 2011b.

MESQUITA, F. M. R. et al. Liquid–liquid equilibria of systems containing cottonseed biodiesel+glycerol+ethanol at 293.15, 313.15 and 333.15K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 318, p. 51–55, mar. 2012.

MOHD YASIN, M. F. et al. Discrete multicomponent model for biodiesel spray combustion simulation. **Fuel**, v. 126, p. 44–54, jun. 2014.

MOLLER, B. **Development of an Improved Group Contribution Method for the Prediction of Vapour Pressures of Organic Compounds**. [s.l.] University of KwaZulu-Natal Durban, 2007.

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, n. 1, p. 52–63, set. 2008.

MOSER, B. R.; CERMAK, S. C.; ISBELL, T. A. Evaluation of Castor and Lesquerella Oil Derivatives as Additives in Biodiesel and Ultralow Sulfur Diesel Fuels. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 11, p. 1349–1352, 2008.

NANNOOLAL, Y. **Development of a Group Contribution Method for the Prediction of Normal Boiling Points of Non-electrolyte Organic Compounds**. [s.l.] University of Kwazulu-Natal, 2004.

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, dez. 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**. [s.l.] 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, n. 1-2, p. 1–27, mar. 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, n. 1-2, p. 117–133, jul. 2008.

NDIAYE, E. H. I. et al. Speed of Sound , Density , and Derivative Properties of Methyl Oleate and Methyl Linoleate under High Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 2345–2354, 2013a.

NDIAYE, E. H. I. et al. Speed of Sound, Density, and Derivative Properties of Ethyl Myristate, Methyl Myristate, and Methyl Palmitate under High Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 1371–1377, 2013b.

NDIAYE, E. H. I.; NASRI, D.; DARIDON, J. L. Speed of Sound, Density, and Derivative Properties of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters under High Pressure: Methyl Caprate and Ethyl Caprate. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 10, p. 2667–2676, 11 out. 2012.

NEGI, D. S. et al. Liquid-Liquid Phase Equilibrium in Glycerol-Methanol-Methyl Oleate and Glycerol-Monoolein-Methyl Oleate Ternary Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 3693–3696, 2006.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. **Computer Journal**, v. 7, p. 308–313, 1965.

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

NOGUEIRA, C. A. et al. Viscosities and Densities of Ternary Blends of Diesel + Soybean Biodiesel + Soybean Oil. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 11, p. 3233–3241, 8 nov. 2012.

OLIVEIRA, M. B. et al. Liquid–liquid equilibria for the canola oil biodiesel+ethanol+glycerol system. **Fuel**, v. 90, n. 8, p. 2738–2745, ago. 2011.

OLIVEIRA, M. B.; QUEIMADA, 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.

OLIVEIRA, M. B.; RIBEIRO, V.; COUTINHO, A. P. Modeling Phase Equilibria Relevant to Biodiesel Production : A Comparison of g E Models , Cubic EoS , EoS - g E and Association EoS. p. 2348–2358, 2011.

OTT, L. S.; HUBER, M. L.; BRUNO, T. J. Density and Speed of Sound Measurements on Five Fatty Acid Methyl Esters at 83 kPa and Temperatures from ( 278 .15 to 338 .15 ) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, p. 2412–2416, 2008.

OUTCALT, S. L. Compressed-Liquid Density Measurements of Methyl Oleate and Methyl Linoleate. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 11, p. 4239–4243, 10 nov. 2011.

PADUSZY, K.; DOMA, U. A New Group Contribution Method For Prediction of Density of Pure Ionic Liquids over a Wide Range of Temperature and Pressure. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 591–604, 2012.

PARENTE, R. C. et al. Excess Volumes and Deviations of Viscosities of Binary Blends of Sunflower Biodiesel + Diesel and Fish Oil Biodiesel + Diesel at Various Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 3061–3067, 14 jul. 2011.

PEDERSEN, K. S. et al. Viscosity of crude oils. **Chemical Engineering Science**, v. 39, n. 6, p. 1011–1016, jan. 1984.

PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59–64, fev. 1976.

PÉREZ PONCE, A. A. et al. New Group Contribution Method for the Prediction of Normal Melting Points. **Journal of Engineering Thermophysics**, v. 22, n. 3, p. 226–235, 6 ago. 2013.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. Fifth ed. New York: McGRAW-HILL, 2001.

PRATAS, M. J. et al. Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 9, p. 3983–3990, 9 set. 2010.

PRATAS, M. J. et al. High-Pressure Biodiesel Density : Experimental Measurements , Correlation , and Cubic-Plus-Association Equation of State ( CPA EoS ) Modeling. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 3806–3814, 2011a.

PRATAS, M. J. et al. Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Present in Biodiesel. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 2175–2180, 12 maio 2011b.

PRATAS, M. J. et al. Biodiesel Density: Experimental Measurements and Prediction Models. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 5, p. 2333–2340, 19 maio 2011c.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. [s.l.] Prentice Hall, 1998.

PRESS, W. H. et al. **Numerical Recipes in FORTRAN 90**. [s.l.: s.n.].

RACKETT, H. G. Equation of state for saturated liquids. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 15, n. 4, p. 514–517, out. 1970.

RAMÍREZ VERDUZCO, L. F. Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: Empirical models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 652–665, mar. 2013.

RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F. et al. Prediction of the density and viscosity in biodiesel blends at various temperatures. **Fuel**, v. 90, n. 5, p. 1751–1761, maio 2011.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**. Fourth ed. New York: McGRAW-HILL, 1987.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135–144, jan. 1968.

RIEDEL, L. Estimation of unknown critical pressures of organic compounds. **Zeitschrift fur Elektrochemie**, v. 53, p. 222–228, 1949.

ROSTAMI, M. et al. Liquid–Liquid Phase Equilibria of Systems of Palm and Soya Biodiesels: Experimental and Modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 24, p. 8302–8307, 20 jun. 2012.

RUDKIN, J. Equation predicts vapor pressures. **Chem Eng**, p. 202–203, 1961.

SANGHVI, R.; YALKOWSKY, S. H. Estimation of the Normal Boiling Point of Organic Compounds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 8, p. 2856–2861, abr. 2006.

SANTOS, R. O. et al. Optimization of the Transesterification Reaction in Biodiesel Production and Determination of Density and Viscosity of Biodiesel/Diesel Blends at Several Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 2030–2038, 12 maio 2011.

SCHEDEMANN, A. et al. Measurement and correlation of biodiesel densities at pressures up to 130MPa. **Fuel**, v. 107, p. 483–492, maio 2013.

SCHMID, B.; SCHEDEMANN, A.; GMEHLING, J. Extension of the VTPR Group Contribution Equation of State: Group Interaction Parameters for Additional 192 Group Combinations and Typical Results. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 8, p. 3393–3405, 26 fev. 2014.

SHOUZHI, Y.; YUANYUAN, J.; PEISHENG, M. Estimation of Acentric Factor of Organic Compounds with Corresponding States Group Contribution Method. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 13, n. 5, p. 709–712, 2005.

SHU, Q. et al. Predicting the viscosity of biodiesel fuels based on the mixture topological index method. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1849–1854, ago. 2007.

SILVEIRA, M. B. et al. Ab–diesel: Liquid–liquid equilibrium and volumetric transport properties. **Fuel**, v. 119, p. 292–300, mar. 2014.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.

SOAVE, G. S. A Noncubic Equation of State for the Treatment of Hydrocarbon Fluids at Reservoir Conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, 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.

SPENCER, C. F.; DANNER, R. P. Improved equation for prediction of saturated liquid density. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 17, n. 2, p. 236–241, abr. 1972.

SPENCER, C. F.; DANNER, R. P. Prediction of Bubble-Point Density of Mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 18, n. 2, p. 230–234, 1973.

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

STRAGEVITCH, L. **Liquid–liquid Equilibrium in Non-Electrolyte Systems**. [s.l.] State University of Campinas, 1997.

STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S. G. Application of Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 1, 1997.

SU, Y. C.; BAIRD, D. Selection of Prediction Methods for Thermophysical Properties for Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing Selection of Prediction Methods for Thermophysical Properties for Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturi. 2011.

SU, Y.-C. et al. Selection of Prediction Methods for Thermophysical Properties for Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 11, p. 6809–6836, jun. 2011.

TEJA, A. S.; RICE, P. Generalized corresponding states method for the viscosities of liquid mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 20, n. 1, p. 77–81, fev. 1981.

TU, C.-H. Group-Contribution Estimation of Critical Temperature with only Chemical Structure. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 22, p. 0–5, 1995.

VALDERRAMA, J. O. The State of the Cubic Equations of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1603–1618, abr. 2003.

VENY, H. et al. Density of Jatropha curcas Seed Oil and its Methyl Esters: Measurement and Estimations. **International Journal of Thermophysics**, v. 30, n. 2, p. 529–541, 24 fev. 2009.

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J.; CITED, L. A Modified UNIFAC Model . 1 . Prediction of VLE , hE , and y m. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, p. 1372–1381, 1987.

WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. **Journal of American Chemical Society**, v. 86, p. 127–130, 1964.

WILSON, G. M.; JASPERSON, L. V. **Critical Constants Tc, Pc Estimation Based on Zero, First, Second-Order Methods.** AIChE Meeting. **Anais...**New Orleans, LA: 1996

WONG, K. W. W.; BARFORD, J. P. Teaching Excel VBA as a problem solving tool for chemical engineering core courses. **Education for Chemical Engineers**, v. 5, n. 4, p. 72–77, dez. 2010.

YALKOWSKY, S. H.; KRZYZANIAK, J. F.; MYRDAL, P. B. Relationships between Melting Point and Boiling Point of Organic Compounds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 7, p. 1872–1877, jul. 1994.

YAMADA, T.; GUNN, R. D. Saturated Liquid Molar Volumes. The Rackett Equation. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 18, n. 2, p. 234–236, 1973.

YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. **Fuel**, v. 84, n. 7-8, p. 943–950, maio 2005.

YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels. **Fuel**, v. 88, n. 6, p. 1120–1126, jun. 2009.

ŻARSKA, M.; BARTOSZEK, K.; DZIDA, M. High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil. **Fuel**, v. 125, p. 144–151, jun. 2014.

ZHOU, H.; LU, H.; LIANG, B. Solubility of Multicomponent Systems in the Biodiesel Production by Transesterification of *Jatropha curcas* L . Oil with Methanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 51, p. 1130–1135, 2006.



## APÊNDICE A - CARACTERÍSTICAS DO BANCO DE DADOS DESENVOLVIDO NESTE TRABALHO

### A.1 Dados Experimentais dos Ésteres Presentes no Biodiesel

O banco de dados desenvolvido para a realização das etapas deste trabalho apresenta dados experimentais das seguintes propriedades de diversos ésteres presentes no biodiesel:

- a) Temperatura normal de fusão;
- b) Temperatura normal de ebulição;
- c) Densidade em ampla faixa de temperatura e pressão;
- d) Viscosidade em ampla faixa de temperatura e pressão;

Detalhes sobre os dados experimentais de  $T_f$  e  $T_b$  são apresentados no Apêndice C. Maiores detalhes sobre os dados experimentais de densidade de ésteres puros presentes no banco de dados são mostrados na Tabela A.1. Na Tabela A.2 estão as informações sobre os dados de viscosidade de ésteres puros.

Tabela A.1 – Informações sobre as densidades experimentais que estão no banco de dados desenvolvido.

Componente	ND	Tmín [K]	Tmáx [K]	Pmín [kPa]	Pmáx [kPa]	Referências
ME-C6:0	2	293,15	313,15	101,33	101,33	(GOUW; VLUGTER, 1964)
ME-C7:0	2	293,15	313,15	101,33	101,33	(GOUW; VLUGTER, 1964)
ME-C8:0	96	273,15	363,15	101,33	100000,00	(GOUW; VLUGTER, 1964; PRATAS et al., 2010; ŽARSKA; BARTOSZEK; DZIDA, 2014)
ME-C9:0	2	293,15	313,15	101,33	101,33	(GOUW; VLUGTER, 1964)
ME-C10:0	308	273,15	393,15	101,33	210000,00	(GOUW; VLUGTER, 1964; NDIAYE; NASRI; DARIDON, 2012; PRATAS et al., 2010; ŽARSKA; BARTOSZEK; DZIDA, 2014)
ME-C11:0	2	293,15	313,15	101,33	101,33	(GOUW; VLUGTER, 1964)
ME-C12:0	177	283,15	363,15	101,33	100000,00	(GOUW; VLUGTER, 1964; PRATAS et al., 2010, 2011a; ŽARSKA; BARTOSZEK; DZIDA, 2014)
ME-C13:0	2	293,15	313,15	101,33	101,33	(GOUW; VLUGTER, 1964)
ME-C14:0	262	293,15	393,15	101,33	100000,00	(GOUW; VLUGTER, 1964; LIEW; SENG, 1992; NDIAYE et al., 2013b; PRATAS et al., 2010, 2011a)
ME-C15:0	2	293,15	313,15	101,33	101,33	(GOUW; VLUGTER, 1964)
ME-C16:0	109	303,15	393,15	83,00	80000,00	(GOUW; VLUGTER, 1964; NDIAYE et al., 2013b; OTT; HUBER; BRUNO, 2008; PRATAS et al., 2010)

Componente	ND	Tmín [K]	Tmáx [K]	Pmín [KPa]	Pmáx [KPa]	Referências
ME-C16:1	36	278,15	363,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2011b)
ME-C17:0	1	313,15	313,15	101,33	101,33	(GOUW; VLUGTER, 1964)
ME-C18:0	26	313,15	363,15	83,00	101,33	(GOUW; VLUGTER, 1964; LIEW; SENG, 1992; OTT; HUBER; BRUNO, 2008; PRATAS et al., 2010)
ME-C18:1	347	270,00	470,00	83,00	100000,00	(GOUW; VLUGTER, 1964; NDIAYE et al., 2013a; OTT; HUBER; BRUNO, 2008; OUTCALT, 2011; PRATAS et al., 2010, 2011a)
ME-C18:2	599	270,00	470,00	83,00	129780,00	(GOUW; VLUGTER, 1964; NDIAYE et al., 2013a; OTT; HUBER; BRUNO, 2008; OUTCALT, 2011; PRATAS et al., 2010; SCHEDEMANN et al., 2013)
ME-C18:3	45	278,15	363,15	83,00	101,33	(OTT; HUBER; BRUNO, 2008; PRATAS et al., 2011b)
ME-C19:0	1	313,15	313,15	101,33	101,33	(GOUW; VLUGTER, 1964)
ME-C20:0	23	323,15	373,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2011b)
ME-C20:1	40	278,15	373,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2011b)
ME-C22:0	18	333,15	373,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2011b)
ME-C22:1	38	278,15	363,15	101,33	101,33	(GOUW; VLUGTER, 1964; PRATAS et al., 2011b)
ME-C24:0	16	338,15	373,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2011b)
EE-C8:0	114	278,15	363,15	101,33	100000,00	(DZIDA et al., 2013a; GOUW; VLUGTER, 1964; LIEW; SENG, 1992; PRATAS et al., 2010)
EE-C10:0	330	283,15	393,15	101,33	210000,00	(DZIDA et al., 2013a; GOUW; VLUGTER, 1964; LIEW; SENG, 1992; NDIAYE; NASRI; DARIDON, 2012; PRATAS et al., 2010)
EE-C12:0	118	283,15	353,15	101,33	100000,00	(LIEW; SENG, 1992; NDIAYE et al., 2013b; PRATAS et al., 2010)
EE-C14:0	223	283,15	393,15	101,33	100000,00	(DZIDA et al., 2013b; LIEW; SENG, 1992; NDIAYE et al., 2013b; PRATAS et al., 2010)
EE-C16:0	13	303,15	363,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2010)
EE-C18:0	11	313,15	363,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2010)
EE-C18:1	18	278,15	363,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2010)
EE-C18:2	18	278,15	363,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2010)
EE-C18:3	40	278,15	373,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2011b)
EE-C20:0	24	318,15	373,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2011b)
<b>Total Metálicos</b>	<b>2154</b>					<b>Nº Referências 11</b>
<b>Total Etilícos</b>	<b>909</b>					<b>Nº Referências 8</b>
<b>Total</b>	<b>3063</b>					<b>Nº Referências 14</b>

Tabela A.2 – Informações sobre as viscosidades experimentais que estão no banco de dados desenvolvido.

Componente	ND	Tmín [K]	Tmáx [K]	Pmín [KPa]	Pmáx [KPa]	Referências
ME-C6:0	2	283,15	353,15	101,33	101,33	(LIEW; SENG; OH, 1992)
ME-C7:0	2	283,15	353,15	101,33	101,33	(LIEW; SENG; OH, 1992)
ME-C8:0	96	283,15	353,15	101,33	101,33	(LIEW; SENG; OH, 1992; PRATAS et al., 2010)
ME-C10:0	308	278,15	363,15	101,33	101,33	(LIEW; SENG; OH, 1992; PRATAS et al., 2010)
ME-C12:0	177	283,15	353,15	101,33	101,33	(LIEW; SENG; OH, 1992; PRATAS et al., 2010)
ME-C14:0	262	298,15	353,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2010)
ME-C16:0	109	308,15	363,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2010)
ME-C16:1	36	278,15	363,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2011b)
ME-C18:0	26	313,15	363,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2010)
ME-C18:1	347	283,15	353,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2010)
ME-C18:2	599	278,15	353,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2010)
ME-C18:3	45	278,15	373,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2011b)
ME-C20:0	23	323,15	373,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2011b)
ME-C20:1	40	278,15	373,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2011b)
ME-C22:0	18	333,15	373,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2011b)
ME-C22:1	38	278,15	363,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2011b)
ME-C24:0	16	338,15	373,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2011b)
EE-C10:0	330	283,15	353,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2010)
EE-C12:0	118	283,15	353,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2010)
EE-C14:0	223	283,15	353,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2010)
EE-C16:0	13	303,15	363,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2010)
EE-C18:0	11	313,15	363,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2010)
EE-C18:1	18	278,15	363,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2010)
EE-C18:2	18	278,15	363,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2010)
EE-C18:3	40	278,15	373,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2011b)
EE-C20:0	24	318,15	373,15	101,33	101,33	(PRATAS et al., 2011b)
<b>Total Metílicos</b>	<b>293</b>					<b>Nº Referências 3</b>
<b>Total Etfílicos</b>	<b>137</b>					<b>Nº Referências 2</b>
<b>Total</b>	<b>430</b>					<b>Nº Referências 3</b>

## A.2 Dados Experimentais de Biodiesel

Dados experimentais de diversas propriedades foram coletados na literatura. Foram utilizados apenas dados que apresentavam a composição de ésteres do biodiesel. Na Tabela A.3 são apresentadas as informações básicas sobre os biodieseis presentes no banco de dados. Nas Tabelas A.4 e A.5 são mostradas as composições de ésteres dos biodieseis metílicos e etílicos, respectivamente e na Tabela A.6 e A.7 são mostrados os detalhes dos dados experimentais de densidade e viscosidade de biodiesel respectivamente.

Tabela A.3 – Informações sobre os biodieseis presentes no banco de dados.

Nº	Identificação	Referência	Tipo
1	Soybean	(PRATAS et al., 2011a, 2011c)	Metílico
2	Rapeseed	(PRATAS et al., 2011a, 2011c)	Metílico
3	Palm	(PRATAS et al., 2011a, 2011c)	Metílico
4	Soybean+Rapeseed	(PRATAS et al., 2011a, 2011c)	Metílico
5	Rapeseed+Palm	(PRATAS et al., 2011a, 2011c)	Metílico
6	Soybean+Palm	(PRATAS et al., 2011a, 2011c)	Metílico
7	Soybean+Rapeseed+Palm	(PRATAS et al., 2011a, 2011c)	Metílico
8	Sunflower	(PRATAS et al., 2011a, 2011c)	Metílico
9	GP	(PRATAS et al., 2011a, 2011c)	Metílico
10	SoyA	(PRATAS et al., 2011a, 2011c)	Metílico
11	Algae	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
12	Babaçu	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
13	Beef Tallow	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
14	Borage	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
15	Camelina Oil	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
16	Canola Oil	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
17	Castor	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
18	Choice white grasse	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
19	Coconut 1	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
20	Coconut 2	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
21	Coconut 3	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
22	Coffee	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
23	Corn	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
24	Evening Primrose	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
25	Hemp	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
26	Hepar high IV	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
27	Hepar low IV	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
28	Jatropha	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
29	Linseed	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
30	Moringa Oleifera	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
31	Neem	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
32	Palm	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
33	Perilla Seed	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
34	Poultry fat	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
35	Rice bran	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
36	Soybean	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
37	Sunflower	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
38	Used cooking Oil	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
39	Yellow Grease	(GARCÍA et al., 2012)	Metílico
40	Coconut	(FEITOSA et al., 2010)	Metílico
41	Colza	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
42	Soybean	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
43	Coconut+Colza (w1=0,0962)	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
44	Coconut+Colza (w1=0,1967)	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
45	Coconut+Colza (w1=0,2989)	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
46	Coconut+Colza (w1=0,3970)	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
47	Coconut+Colza (w1=0,4974)	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
48	Coconut+Colza (w1=0,5977)	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
49	Coconut+Colza (w1=0,6952)	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
50	Coconut+Colza (w1=0,8039)	FEITOSA et al., 2010)	Metílico

Nº	Identificação	Referência	Tipo
51	Coconut+Colza (w1=0,9017)	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
52	Coconut+Soybean (w1=0,0983)	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
53	Coconut+Soybean (w1=0,1979)	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
54	Coconut+Soybean (w1=0,3060)	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
55	Coconut+Soybean (w1=0,4016)	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
56	Coconut+Soybean (w1=0,6002)	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
57	Coconut+Soybean (w1=0,8041)	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
58	Coconut+Soybean (w1=0,9057)	FEITOSA et al., 2010)	Metílico
59	Babassu	(NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
60	Soybean	NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
61	Cotton Seed	NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
62	Cotton Seed+Babassu (w1=0,166)	NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
63	Cotton Seed+Babassu (w1=0,196)	NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
64	Cotton Seed+Babassu (w1=0,299)	NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
65	Cotton Seed+Babassu (w1=0,490)	NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
66	Cotton Seed+Babassu (w1=0,684)	NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
67	Cotton Seed+Babassu (w1=0,805)	NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
68	Cotton Seed+Babassu (w1=0,900)	NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
69	Soybean+Babassu (w1=0,099)	NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
70	Soybean+Babassu (w1=0,297)	NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
71	Soybean+Babassu (w1=0,404)	NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
72	Soybean+Babassu (w1=0,501)	NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
73	Soybean+Babassu (w1=0,605)	NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
74	Soybean+Babassu (w1=0,804)	NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
75	Soybean+Babassu (w1=0,901)	NOGUEIRA et al., 2010)	Metílico
76	Soy B	(FREITAS et al., 2011)	Metílico
77	Sunflower	(FREITAS et al., 2011)	Metílico
78	Rapessed	(FREITAS et al., 2011)	Metílico
79	Palm	(FREITAS et al., 2011)	Metílico
80	Fish	(PARENTE et al., 2011)	Metílico
81	Sunflower	(PARENTE et al., 2011)	Metílico
82	Palm	(BAROUTIAN et al., 2008b)	Metílico
83	Jatropha Curcas	(KUMAR et al., 2011)	Metílico
84	Rapeseed oil	(BARABÁS, 2013)	Metílico
85	Used cooking Oil	BARABÁS, 2013)	Metílico
86	Canola	(LANG et al., 2001)	Metílico
87	Linseed	(LANG et al., 2001)	Metílico
88	Rapeseed	(LANG et al., 2001)	Metílico
89	Sunflower	(LANG et al., 2001)	Metílico
90	Jatropha	(CHEN et al., 2011)	Metílico
91	Palm	(CHEN et al., 2011)	Metílico
92	Soybean	(CHEN et al., 2011)	Metílico
93	Code 1	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
94	Code 2	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
95	Code 3	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
96	Code 4	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
97	Code 5	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
98	Code 6	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
99	Code 7	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
100	Code 8	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
101	Code 9	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico

N°	Identificação	Referência	Tipo
102	Code 10	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
103	Code 11	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
104	Code 12	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
105	Code 13	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
106	Code 14	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
107	Code 15	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
108	Code 16	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
109	Code 17	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
110	Code 18	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
111	Code 19	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
112	Code 20	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
113	Code 21	(GARCÍA et al., 2013)	Metílico
114	Jatropha 1	(LU et al., 2009)	Metílico
115	Jatropha 2	(LU et al., 2009)	Metílico
116	Soybean comercial A	(HUBER et al., 2009)	Metílico
117	Soybean comercial B	(HUBER et al., 2009)	Metílico
118	Palm	(BENJUMEA; AGUDELO; AGUDELO, 2008)	Metílico
119	Jatropha	(VENY et al., 2009)	Metílico
120	Soybean	(NOGUEIRA et al., 2012)	Metílico
121	Jatropha	(KUMAR et al., 2012)	Metílico
122	Soybean	(MESQUITA et al., 2011a)	Metílico
123	Soybean	(HABRIOUX et al., 2013)	Metílico
124	Rapeseed	(HABRIOUX et al., 2013)	Metílico
125	Canola	(CHHETRI; WATTS, 2012)	Metílico
126	Jatropha	(CHHETRI; WATTS, 2012)	Metílico
127	Soapnut	(CHHETRI; WATTS, 2012)	Metílico
128	Frying oil Biodiesel	(SANTOS et al., 2011)	Metílico
129	Palm FAME	(BAROUTIAN et al., 2012)	Metílico
130	Jatropha FAME	BAROUTIAN et al., 2012)	Metílico
131	Palm	(BAROUTIAN et al., 2008a)	Etílico
132	Soybean	(BAROUTIAN et al., 2008a)	Etílico
133	Canola	(BAROUTIAN et al., 2008a)	Etílico
134	Corn	(BAROUTIAN et al., 2008a)	Etílico
135	Ricebran	(BAROUTIAN et al., 2008a)	Etílico
136	Soybean	(ARDILA et al., 2010)	Etílico
137	Castor	(ARDILA et al., 2010)	Etílico
138	Canola	(CORRE et al., 2013)	Etílico
139	Soybean	(CORRE et al., 2013)	Etílico
140	Palm	(CORRE et al., 2013)	Etílico
141	Corn Oil	(MATA et al., 2012)	Etílico
146	Crambe Oil Biodiesel	(BASSO; MEIRELLES; BATISTA, 2013)	Etílico
147	Fodder radish oil Biodiesel	(BASSO; MEIRELLES; BATISTA, 2013)	Etílico
148	Coconut oil Biodiesel	(BASSO; MEIRELLES; BATISTA, 2013)	Etílico
149	Macauba pulp Biodiesel	(BASSO; MEIRELLES; BATISTA, 2013)	Etílico
150	Palm FAEE	(BAROUTIAN et al., 2012)	Etílico
151	Jatropha FAEE	(BAROUTIAN et al., 2012)	Etílico
152	Castor	(CONCEIÇÃO et al., 2007)	Metílico
153	Soybean	(LAESECKE; FORTIN; SPLETT, 2012)	Metílico
154	Animal Fat	(LAESECKE; FORTIN; SPLETT, 2012)	Metílico
155	Commercial Biodiesel	(SCHEDEMANN et al., 2013)	Metílico
156	Mamona	(CAVALCANTE, 2010)	Metílico

<b>N°</b>	<b>Identificação</b>	<b>Referência</b>	<b>Tipo</b>
157	Dendê	(CAVALCANTE, 2010)	Metílico
158	Sebo bovino	(CAVALCANTE, 2010)	Metílico
159	Algodão	(CAVALCANTE, 2010)	Metílico
160	Soja	(CAVALCANTE, 2010)	Metílico
161	Gordura de frango	(CAVALCANTE, 2010)	Metílico
162	Coco	(CAVALCANTE, 2010)	Metílico
163	Soja	(CAVALCANTE, 2010)	Etílico
164	B1	(FREITAS et al., 2011)	Metílico
165	SME	(YUAN; HANSEN; ZHANG, 2009)	Metílico
166	YGME	(YUAN; HANSEN; ZHANG, 2009)	Metílico
167	CCME	(YUAN; HANSEN; ZHANG, 2009)	Metílico
168	PME	(YUAN; HANSEN; ZHANG, 2009)	Metílico
169	CME	(YUAN; HANSEN; ZHANG, 2009)	Metílico
170	Coconut	(ALLEN et al., 1999)	Metílico
171	Peanut	(ALLEN et al., 1999)	Metílico
172	Soybean	(ALLEN et al., 1999)	Metílico
173	Palm	(ALLEN et al., 1999)	Metílico
174	Canola	(ALLEN et al., 1999)	Metílico
175	Peanut	(SHU et al., 2007)	Metílico
176	Rapessed	(SHU et al., 2007)	Metílico
177	Canola	(SHU et al., 2007)	Metílico
178	Coconut	(SHU et al., 2007)	Metílico
179	Palm	(SHU et al., 2007)	Metílico
180	Soybean	(SHU et al., 2007)	Metílico
181	Coconut	(DUNCAN et al., 2010)	Metílico
182	Soybean	(DUNCAN et al., 2010)	Metílico
183	Vistive	(DUNCAN et al., 2010)	Metílico
184	Canola	(DUNCAN et al., 2010)	Metílico
185	Used Canola	(DUNCAN et al., 2010)	Metílico
186	Soybean	(DUNCAN et al., 2012)	Metílico

Tabela A.4 – Composição mássica dos biodiesel metílicos disponíveis no banco de dados

N°	C6:0	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C14:1	C15:0	C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:1,OH	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C20:4	C22:0	C22:1	C24:0	C24:1	C26:0
1	-	-	-	-	0,07	-	-	10,76	0,07	-	-	3,94	22,96	-	53,53	7,02	0,38	0,23	-	0,80	0,24	-	-	-
2	-	-	0,01	0,04	0,07	-	-	5,22	0,20	-	-	1,62	62,11	-	21,07	6,95	0,60	1,35	-	0,35	0,19	0,22	-	-
3	-	-	0,03	0,24	0,57	-	-	42,45	0,13	-	-	4,02	41,92	-	9,80	0,09	0,36	0,15	-	0,09	-	0,15	-	-
4	-	-	-	0,03	0,09	-	-	8,90	0,15	-	-	2,76	41,82	-	37,51	7,02	0,46	0,68	-	0,46	0,12	-	-	-
5	-	-	0,02	0,20	0,54	-	-	23,09	0,17	-	-	3,02	52,92	-	15,47	3,08	0,49	0,67	-	0,24	0,09	-	-	-
6	-	-	0,01	0,18	0,01	-	-	25,56	0,11	-	-	4,04	33,13	-	31,72	3,58	0,39	0,20	-	0,32	0,12	0,63	-	-
7	-	-	0,01	0,14	0,38	-	-	18,97	0,14	-	-	3,28	42,51	-	27,93	4,66	0,45	0,52	-	0,33	0,14	0,53	-	-
8	-	-	-	0,02	0,07	-	-	6,40	0,09	-	-	4,22	23,90	-	64,16	0,12	0,03	0,15	-	0,76	0,08	-	-	-
9	-	-	-	0,02	0,13	-	-	10,57	0,13	-	-	2,66	41,05	-	36,67	7,10	0,44	0,67	-	0,45	0,12	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-	17,07	-	-	-	3,74	28,67	-	50,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	0,60	-	-	6,90	0,20	-	-	3,00	75,20	-	12,40	1,20	0,40	-	-	0,10	-	-	-	-
12	-	0,50	3,80	48,80	17,20	-	-	9,70	-	-	-	4,00	14,20	-	1,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	0,21	0,30	-	-	25,24	2,18	1,25	0,42	23,68	41,75	-	3,43	0,73	0,21	0,62	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-	-	9,38	-	-	-	3,83	17,24	-	39,01	26,31	-	-	-	0,20	2,52	-	1,51	-
15	-	-	-	-	-	-	-	5,13	-	-	-	2,26	18,17	-	18,48	38,91	1,44	10,06	-	0,41	4,62	0,31	0,21	-
16	-	-	-	-	-	-	-	3,80	0,30	-	-	1,90	63,90	-	19,00	9,70	0,60	-	-	0,40	-	0,20	0,20	-
17	-	-	-	-	-	-	-	0,90	-	-	-	1,10	3,10	90,30	4,00	0,60	-	-	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	1,30	-	-	21,64	2,81	0,20	0,30	9,02	50,50	-	12,22	1,00	0,20	0,50	-	-	0,30	-	-	-
19	-	6,30	6,00	49,20	18,50	-	-	9,10	-	-	-	2,70	6,50	-	1,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	3,70	3,50	35,70	20,10	-	-	14,30	-	-	-	3,90	14,10	-	4,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	-	4,12	3,62	35,48	19,90	-	-	13,87	-	-	-	3,92	14,37	-	4,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	-	-	-	-	-	-	-	11,07	0,50	-	-	3,42	70,42	-	12,78	0,80	0,60	0,10	-	0,20	-	0,10	-	-
23	-	-	-	-	-	-	-	12,17	0,10	-	0,10	1,81	27,36	-	56,54	1,31	0,40	-	-	0,20	-	-	-	-
24	-	-	-	-	-	-	-	0,64	-	-	-	1,91	7,00	-	80,91	9,54	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	0,55	-	-	-	2,54	13,84	-	60,35	21,14	0,74	-	-	0,53	-	0,32	-	-
26	-	-	-	0,20	1,01	-	-	20,99	2,74	0,30	0,30	9,03	47,36	-	15,82	0,51	0,20	0,81	-	0,20	0,41	-	0,10	-
27	-	-	0,10	0,10	1,51	-	-	28,11	1,91	0,30	0,20	20,28	36,24	-	9,74	0,30	0,20	0,70	-	-	0,30	-	-	-







N°	C6:0	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C14:1	C15:0	C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:1,OH	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C20:4	C22:0	C22:1	C24:0	C24:1	C26:0
84	-	-	0,02	0,03	0,83	-	-	3,82	0,12	-	-	1,77	58,33	-	21,27	11,22	0,55	0,67	-	1,15	0,22	-	-	-
85	-	-	-	0,11	0,22	-	-	18,13	0,31	-	-	3,23	31,04	-	25,62	20,90	0,11	-	-	0,33	-	-	-	-
86	-	-	-	-	-	-	-	4,20	-	-	-	2,20	67,27	-	18,92	7,41	-	-	-	-	-	-	-	-
87	-	-	-	-	-	-	-	5,19	-	-	-	3,20	14,49	-	15,28	61,84	-	-	-	-	-	-	-	-
88	-	-	-	-	-	-	-	3,10	-	-	-	-	13,90	-	13,30	9,40	-	6,80	-	-	53,50	-	-	-
89	-	-	-	-	-	-	-	6,51	-	-	-	4,90	20,52	-	68,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-
90	-	-	-	-	0,10	-	-	14,19	-	-	-	7,09	43,16	-	34,87	0,20	0,20	0,10	-	-	-	0,10	-	-
91	-	-	-	-	0,90	-	-	44,50	-	-	-	4,90	39,60	-	9,30	0,20	0,40	0,10	-	-	-	0,10	-	-
92	-	-	-	-	0,10	-	-	10,78	-	-	-	4,29	23,65	-	52,99	7,19	0,40	0,20	-	-	-	0,40	-	-
93	-	-	-	-	-	-	-	6,15	0,08	-	-	3,69	26,72	-	62,08	0,22	0,24	0,14	-	0,67	-	-	-	-
94	-	-	-	-	-	-	-	10,63	0,78	-	-	3,20	77,76	-	6,22	0,69	0,39	0,24	-	0,11	-	-	-	-
95	-	-	-	-	-	-	-	8,44	0,45	-	-	3,45	51,92	-	34,44	0,41	0,32	0,19	-	0,39	-	-	-	-
96	-	-	-	-	-	-	-	4,53	0,24	-	-	1,62	63,52	-	19,35	8,76	0,58	1,11	-	0,30	-	-	-	-
97	-	-	-	-	-	-	-	4,73	0,18	-	-	1,85	70,21	-	16,97	4,52	0,52	0,70	-	0,31	-	-	-	-
98	-	-	-	-	-	-	-	5,31	0,17	-	-	2,66	44,81	-	41,05	4,47	0,41	0,62	-	0,49	-	-	-	-
99	-	-	-	-	-	-	-	5,10	0,14	-	-	2,04	76,95	-	14,49	0,20	0,46	0,29	-	0,32	-	-	-	-
100	-	-	-	-	-	-	-	8,44	0,45	-	-	3,45	51,92	-	34,44	0,41	0,32	0,19	-	0,39	-	-	-	-
101	-	-	-	-	-	-	-	10,09	0,08	-	-	2,98	24,71	-	55,45	6,16	0,31	-	-	0,22	-	-	-	-
102	-	-	-	-	-	-	-	4,49	0,22	-	-	1,55	62,40	-	19,42	9,79	0,57	1,28	-	0,29	-	-	-	-
103	-	-	-	-	-	-	-	11,03	0,16	-	-	1,77	30,32	-	55,18	0,77	0,40	0,23	-	0,13	-	-	-	-
104	-	-	-	-	0,67	-	0,02	18,80	1,36	0,22	-	11,19	56,69	-	9,58	0,73	0,28	0,42	-	0,05	-	-	-	-
105	-	-	-	-	0,77	-	0,03	19,12	1,37	0,23	-	11,61	44,32	-	21,08	0,61	0,25	0,43	-	0,18	-	-	-	-
106	-	-	-	-	1,37	-	0,05	26,64	1,92	0,41	-	18,92	35,87	-	12,96	1,05	0,18	0,62	-	-	-	-	-	-
107	-	-	-	-	0,67	-	0,03	24,01	3,23	0,10	-	11,02	51,11	-	8,97	0,38	0,07	0,39	-	-	-	-	-	-
108	-	-	-	-	1,19	-	0,04	25,97	2,27	0,32	-	16,85	40,02	-	11,77	0,85	0,14	0,58	-	-	-	-	-	-
109	-	-	-	-	1,57	-	0,26	19,20	1,38	0,78	-	15,27	44,14	-	16,49	0,29	0,23	0,21	-	0,19	-	-	-	-
110	-	-	-	-	2,19	-	0,27	27,08	2,06	0,96	-	22,55	36,05	-	7,69	0,57	0,15	0,42	-	-	-	-	-	-
111	-	-	-	-	1,43	-	0,04	27,11	2,35	0,30	-	18,35	39,17	-	9,77	0,66	0,18	0,64	-	-	-	-	-	-

N°	C6:0	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C14:1	C15:0	C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:1,OH	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C20:4	C22:0	C22:1	C24:0	C24:1	C26:0
112	-	-	-	-	1,48	-	0,23	19,17	1,47	0,80	-	14,93	56,89	-	4,21	0,34	0,25	0,20	-	0,05	-	-	-	-
113	-	-	-	-	4,48	-	0,63	28,48	1,96	1,48	-	25,45	34,59	-	2,50	0,14	0,14	0,14	-	-	-	-	-	-
114	-	-	-	-	0,13	-	-	18,97	1,18	-	-	5,60	35,27	-	38,35	-	0,13	-	-	-	-	-	-	0,37
115	-	-	-	-	0,04	-	-	13,98	0,79	-	-	6,45	40,16	-	38,38	-	0,17	-	-	0,03	-	-	-	-
116	-	-	-	-	-	-	-	12,90	-	-	-	8,91	30,74	-	38,41	9,04	-	-	-	-	-	-	-	-
117	-	-	-	-	-	-	-	13,66	-	-	-	12,41	35,95	-	31,36	6,63	-	-	-	-	-	-	-	-
118	-	-	-	0,27	1,43	-	-	46,13	-	-	-	3,68	37,47	-	11,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
119	-	-	-	-	-	-	-	16,00	-	-	-	7,00	45,00	-	32,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
120	-	-	-	-	-	-	-	20,16	-	-	-	-	7,62	-	67,23	-	-	3,60	-	-	1,39	-	-	-
121	-	-	-	-	-	-	-	16,01	-	-	-	6,20	42,19	-	35,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
122	-	-	-	-	-	-	-	11,32	-	-	-	3,13	23,87	-	54,93	4,94	-	-	-	1,81	-	-	-	-
123	-	-	-	-	0,07	-	-	10,76	0,07	-	-	3,94	22,96	-	53,53	7,02	0,38	0,23	-	0,80	0,24	-	-	-
124	-	-	0,01	0,04	0,07	-	-	5,22	0,20	-	-	1,62	62,11	-	21,07	6,95	0,60	1,35	-	0,35	0,19	0,22	-	-
125	-	-	-	-	0,24	-	-	4,73	0,36	-	-	1,96	59,74	-	19,85	8,65	0,58	1,27	-	1,44	1,08	0,12	-	-
126	-	-	-	0,32	-	-	-	13,64	0,90	-	-	5,55	46,69	-	32,91	-	-	-	-	-	-	-	-	-
127	-	-	-	-	-	-	-	4,68	0,37	-	-	1,45	52,81	-	4,75	1,95	7,04	23,93	-	1,45	1,09	0,47	-	-
128	-	-	-	-	-	-	-	13,37	-	-	-	5,50	29,86	-	51,08	0,19	-	-	-	-	-	-	-	-
129	-	-	-	-	-	-	-	41,50	-	-	-	4,90	40,10	-	13,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
130	-	-	0,10	-	0,10	-	-	15,10	0,90	-	-	7,10	44,70	-	31,40	0,20	0,20	-	-	0,20	-	-	-	-
152	-	-	-	-	-	-	-	0,71	-	-	-	0,91	2,83	91,11	4,44	-	-	-	-	-	-	-	-	-
153	-	-	-	-	0,08	-	-	10,65	0,13	-	-	4,28	24,63	-	52,08	7,79	0,36	-	-	-	-	-	-	-
154	-	-	-	0,05	0,99	0,03	-	19,89	2,52	-	-	9,49	39,18	-	24,43	2,70	0,25	-	0,27	0,18	-	-	-	-
155	-	-	-	-	0,50	-	-	7,90	0,20	-	-	2,20	58,60	-	20,60	8,10	0,50	1,10	-	0,10	0,10	0,10	-	-
156	-	-	-	-	-	-	-	1,54	0,34	-	-	0,92	4,61	86,26	5,46	0,41	0,01	0,45	-	-	-	-	-	-
157	-	-	-	1,20	1,12	-	-	39,01	-	-	-	5,23	38,17	-	14,13	0,72	0,24	0,09	-	0,08	-	-	-	-
158	-	-	-	0,04	1,58	-	-	11,28	26,19	-	-	12,12	15,28	-	33,13	0,24	0,09	0,05	-	-	-	-	-	-
159	-	-	-	0,13	1,02	-	-	10,95	9,94	-	-	6,92	56,28	-	12,95	0,83	-	0,38	-	0,45	0,15	-	-	-
160	-	-	-	0,06	11,10	-	-	0,06	2,83	-	-	23,74	55,57	-	5,53	0,28	0,17	0,32	-	0,06	0,15	0,13	-	-



Tabela A.5 – Composição mássica dos biodieseis etílicos disponíveis no banco de dados

N°	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C20:1,OH	C22:0	C22:1	C22:2	C24:1
131	-	-	-	-	47,00	-	4,00	38,00	11,00	-	-	-	-	-	-	-	-
132	-	-	-	-	14,00	-	5,00	25,00	56,00	-	-	-	-	-	-	-	-
133	-	-	-	-	6,00	-	2,00	71,00	21,00	-	-	-	-	-	-	-	-
134	-	-	-	-	11,00	-	3,00	29,00	57,00	-	-	-	-	-	-	-	-
135	-	-	-	-	19,00	-	5,00	32,00	44,00	-	-	-	-	-	-	-	-
136	-	-	-	-	-	-	-	16,65	-	-	75,02	8,33	-	-	-	-	-
137	-	-	-	-	-	-	-	1,13	-	-	5,04	0,41	93,42	-	-	-	-
138	-	-	-	-	8,40	-	3,03	49,33	33,29	5,95	-	-	-	-	-	-	-
139	-	-	-	-	11,62	-	2,90	26,95	52,74	5,79	-	-	-	-	-	-	-
140	-	-	0,66	0,87	40,29	-	4,57	43,61	1-	-	-	-	-	-	-	-	-
141	-	-	-	7,64	15,60	-	4,61	22,54	42,96	4,65	1,06	-	-	0,95	-	-	-
142	-	-	-	-	2,51	-	1,14	21,56	9,33	5,11	1,24	4,12	-	1,87	53,12	-	-
143	-	-	-	-	5,74	-	2,41	40,64	17,29	12,71	0,81	9,47	-	-	10,21	-	0,72
144	-	-	-	-	23,22	4,38	2,68	57,55	11,43	0,74	-	-	-	-	-	-	-
145	5,04	4,05	51,56	15,24	7,28	-	1,74	13,04	2,05	-	-	-	-	-	-	-	-
146	-	-	-	-	2,09	-	1,04	19,58	8,42	4,58	1,24	4,08	-	2,02	56,96	-	-
147	-	-	-	-	4,76	-	2,20	36,79	15,55	11,36	0,80	9,35	-	-	10,91	-	8,28
148	3,53	3,29	47,82	15,87	8,41	-	-	2,19	16,34	2,55	-	-	-	-	-	-	-
149	-	-	-	-	20,42	3,83	2,59	55,25	10,90	7,01	-	-	-	-	-	-	-
150	-	-	-	-	44,85	-	4,19	39,58	11,38	-	-	-	-	-	-	-	-
163	-	-	0,02	0,01	12,21	0,20	3,04	26,02	52,35	5,24	0,30	0,22	-	0,04	0,01	-	-

Tabela A.6 – Informações sobre os dados experimentais de densidade dos biodieseis presentes no banco de dados.

Nº	Identificação	Tipo	ND	Tmín [K]	Tmáx [K]	Pmín [KPa]	Pmáx [KPa]
1	Soybean	Metílico	102	278,15	363,15	101,33	45000,00
2	Rapeseed	Metílico	102	278,15	363,15	101,33	45000,00
3	Palm	Metílico	100	283,15	363,15	101,33	45000,00
4	Soybean+Rapeseed	Metílico	102	278,15	363,15	101,33	45000,00
5	Rapeseed+Palm	Metílico	102	278,15	363,15	101,33	45000,00
6	Soybean+Palm	Metílico	101	283,15	363,15	101,33	45000,00
7	Soybean+Rapeseed+Palm	Metílico	102	278,15	363,15	101,33	45000,00
8	Sunflower	Metílico	18	278,15	363,15	101,33	101,33
9	GP	Metílico	18	278,15	363,15	101,33	101,33
10	SoyA	Metílico	15	283,15	353,15	101,33	101,33
11	Algae	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
12	Babaçu	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
13	Beef Tallow	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
14	Borage	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
15	Camelina Oil	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
16	Canola Oil	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
17	Castor	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
18	Choice white grase	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
19	Coconut 1	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
20	Coconut 2	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
21	Coconut 3	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
22	Coffee	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
23	Corn	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
24	Evening Primrose	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
25	Hemp	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
26	Hepar high IV	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
27	Hepar low IV	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
28	Jatropha	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
29	Linseed	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
30	Moringa Oleifera	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
31	Neem	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
32	Palm	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
33	Perilla Seed	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
34	Poultry fat	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
35	Rice bran	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
36	Soybean	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
37	Sunflower	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
38	Used cooking Oil	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
39	Yellow Grease	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
40	Coconut	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
41	Colza	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
42	Soybean	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
43	Coconut+Colza (w1=0,0962)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33

Nº	Identificação	Tipo	ND	Tmín [K]	Tmáx [K]	Pmín [KPa]	Pmáx [KPa]
44	Coconut+Colza (w1=0,1967)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
45	Coconut+Colza (w1=0,2989)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
46	Coconut+Colza (w1=0,3970)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
47	Coconut+Colza (w1=0,4974)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
48	Coconut+Colza (w1=0,5977)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
49	Coconut+Colza (w1=0,6952)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
50	Coconut+Colza (w1=0,8039)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
51	Coconut+Colza (w1=0,9017)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
52	Coconut+Soybean (w1=0,0983)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
53	Coconut+Soybean (w1=0,1979)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
54	Coconut+Soybean (w1=0,3060)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
55	Coconut+Soybean (w1=0,4016)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
56	Coconut+Soybean (w1=0,6002)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
57	Coconut+Soybean (w1=0,8041)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
58	Coconut+Soybean (w1=0,9057)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
59	Babassu	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
60	Soybean	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
61	Cotton Seed	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
62	Cotton Seed+Babassu (w1=0,166)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
63	Cotton Seed+Babassu (w1=0,196)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
64	Cotton Seed+Babassu (w1=0,299)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
65	Cotton Seed+Babassu (w1=0,490)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
66	Cotton Seed+Babassu (w1=0,684)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
67	Cotton Seed+Babassu (w1=0,805)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
68	Cotton Seed+Babassu (w1=0,900)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
69	Soybean+Babassu (w1=0,099)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
70	Soybean+Babassu (w1=0,297)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
71	Soybean+Babassu (w1=0,404)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
72	Soybean+Babassu (w1=0,501)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
73	Soybean+Babassu (w1=0,605)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
74	Soybean+Babassu (w1=0,804)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
75	Soybean+Babassu (w1=0,901)	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
76	Soy B	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
77	Sunflower	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
78	Rapessed	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
79	Palm	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
80	Fish	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
81	Sunflower	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
82	Palm	Metílico	75	288,15	363,15	101,33	101,33
83	Jatropha Curcas	Metílico	5	288,15	308,15	101,33	101,33
84	Rapeseed oil	Metílico	21	273,15	373,15	101,33	101,33
85	Used cooking Oil	Metílico	18	288,15	373,15	101,33	101,33
86	Canola	Metílico	1	298,15	298,15	101,33	101,33
87	Linseed	Metílico	1	298,15	298,15	101,33	101,33
88	Rapeseed	Metílico	1	298,15	298,15	101,33	101,33



N°	Identificação	Tipo	ND	Tmín [K]	Tmáx [K]	Pmín [KPa]	Pmáx [KPa]
89	Sunflower	Metílico	1	298,15	298,15	101,33	101,33
90	Jatropha	Metílico	1	298,15	298,15	101,33	101,33
91	Palm	Metílico	1	298,15	298,15	101,33	101,33
92	Soybean	Metílico	1	298,15	298,15	101,33	101,33
93	Code 1	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
94	Code 2	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
95	Code 3	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
96	Code 4	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
97	Code 5	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
98	Code 6	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
99	Code 7	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
100	Code 8	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
101	Code 9	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
102	Code 10	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
103	Code 11	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
104	Code 12	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
105	Code 13	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
106	Code 14	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
107	Code 15	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
108	Code 16	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
109	Code 17	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
110	Code 18	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
111	Code 19	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
112	Code 20	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
113	Code 21	Metílico	1	288,15	288,15	101,33	101,33
114	Jatropha Sample 1	Metílico	1	293,15	293,15	101,33	101,33
115	Jatropha Sample 2	Metílico	1	293,15	293,15	101,33	101,33
116	Soybean comercial A	Metílico	7	278,15	333,15	101,33	101,33
117	Soybean comercial B	Metílico	7	278,15	333,15	101,33	101,33
118	Palm	Metílico	1	298,15	298,15	101,33	101,33
119	Jatropha	Metílico	75	288,15	363,15	101,33	101,33
120	Soybean	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
121	Jatropha	Metílico	5	288,15	308,15	101,33	101,33
122	Soybean	Metílico	5	293,15	373,15	101,33	101,33
123	Soybean	Metílico	146	293,15	393,15	101,33	200000,00
124	Rapeseed	Metílico	149	293,15	393,15	101,33	200000,00
125	Canola	Metílico	3	523,00	523,00	101,33	7000,00
128	Frying oil Biodiesel	Metílico	5	283,15	323,15	101,33	101,33
129	Palm FAME	Metílico	14	293,15	358,15	101,33	101,33
130	Jatropha FAME	Metílico	14	293,15	358,15	101,33	101,33
131	Palm	Etílico	16	288,15	363,15	101,33	101,33
132	Soybean	Etílico	16	288,15	363,15	101,33	101,33
133	Canola	Etílico	16	288,15	363,15	101,33	101,33
134	Corn	Etílico	16	288,15	363,15	101,33	101,33
135	Ricebran	Etílico	16	288,15	363,15	101,33	101,33

Nº	Identificação	Tipo	ND	Tmín [K]	Tmáx [K]	Pmín [KPa]	Pmáx [KPa]
141	Corn Oil	Etílico	1	293,15	293,15	101,33	101,33
142	Crambe Oil	Etílico	17	283,2	363,2	101,33	101,33
143	Fodder Radish Oil	Etílico	17	283,2	363,2	101,33	101,33
144	Coconut oil	Etílico	17	283,2	363,2	101,33	101,33
145	Macauba pulp oil	Etílico	17	283,2	363,2	101,33	101,33
146	Crambe Oil Biodiesel	Etílico	17	283,2	363,2	101,33	101,33
147	Fodder radish oil Biodiesel	Etílico	17	283,2	363,2	101,33	101,33
148	Coconut oil Biodiesel	Etílico	17	283,2	363,2	101,33	101,33
149	Macauba pulp Biodiesel	Etílico	17	283,2	363,2	101,33	101,33
150	Palm FAEE	Etílico	14	293,15	358,15	101,33	101,33
151	Jatropha FAEE	Etílico	14	293,15	358,15	101,33	101,33
152	Castor	Metílico	2	288,15	293,15	101,33	101,33
153	Soybean	Metílico	14	278,15	343,15	101,33	101,33
154	Animal Fat	Metílico	13	283,15	343,15	101,33	101,33
155	Commercial Biodiesel	Metílico	324	288,12	396,76	430,00	129790,00
156	Mamona	Metílico	16	288,16	363,14	101,33	101,33
157	Dendê	Metílico	16	288,17	363,14	101,33	101,33
158	Sebo bovino	Metílico	16	288,15	363,15	101,33	101,33
159	Algodão	Metílico	16	288,15	363,13	101,33	101,33
160	Soja	Metílico	16	288,16	363,14	101,33	101,33
161	Gordura de frango	Metílico	16	288,16	363,13	101,33	101,33
162	Coco	Metílico	16	288,15	363,14	101,33	101,33
163	Soja	Etílico	16	288,14	363,13	101,33	101,33
<b>Nº de dados de biodieseis metílicos</b>			<b>2034</b>	<b>Nº referências biodieseis metílicos</b>			<b>28</b>
<b>Nº de dados biodieseis etílicos</b>			<b>261</b>	<b>Nº referências biodieseis etílicos</b>			<b>6</b>
<b>Nº de dados totais</b>			<b>2295</b>	<b>Nº referências totais</b>			<b>30</b>

Tabela A.7 – Informações sobre os dados experimentais de viscosidade dos biodieseis presentes no banco de dados.

Nº	Identificação	Tipo	ND	T <sub>mín</sub>	T <sub>máx</sub>	P <sub>mín</sub>	P <sub>máx</sub>
1	Soybean	Metilico	83	293,15	393,15	100	140000
2	Rapeseed	Metilico	81	293,15	393,15	100	140000
4	Soybean+Rapeseed	Metilico	81	293,15	393,15	100	140000
9	GP	Metilico	18	278,15	363,15	101,325	101,325
10	SoyA	Metilico	15	283,15	353,15	101,325	101,325
40	Coconut	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
41	Colza	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
42	Soybean	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
43	Coconut+Colza (w1=0,0962)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
44	Coconut+Colza (w1=0,1967)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
45	Coconut+Colza (w1=0,2989)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
46	Coconut+Colza (w1=0,3970)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
47	Coconut+Colza (w1=0,4974)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
48	Coconut+Colza (w1=0,5977)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
49	Coconut+Colza (w1=0,6952)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
50	Coconut+Colza (w1=0,8039)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
51	Coconut+Colza (w1=0,9017)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
52	Coconut+Soybean (w1=0,0983)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
53	Coconut+Soybean (w1=0,1979)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
54	Coconut+Soybean (w1=0,3060)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
55	Coconut+Soybean (w1=0,4016)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
56	Coconut+Soybean (w1=0,6002)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
57	Coconut+Soybean (w1=0,8041)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
58	Coconut+Soybean (w1=0,9057)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
59	Babassu	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
60	Soybean	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
61	Cotton Seed	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
62	Cotton Seed+Babassu (w1=0,166)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
63	Cotton Seed+Babassu (w1=0,196)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
64	Cotton Seed+Babassu (w1=0,299)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
65	Cotton Seed+Babassu (w1=0,490)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
66	Cotton Seed+Babassu (w1=0,684)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
67	Cotton Seed+Babassu (w1=0,805)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
68	Cotton Seed+Babassu (w1=0,900)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
69	Soybean+Babassu (w1=0,099)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
70	Soybean+Babassu (w1=0,297)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
71	Soybean+Babassu (w1=0,404)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
72	Soybean+Babassu (w1=0,501)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
73	Soybean+Babassu (w1=0,605)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
74	Soybean+Babassu (w1=0,804)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
75	Soybean+Babassu (w1=0,901)	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
76	Soy B	Metilico	18	278,15	363,15	101,325	101,325
77	Sunflower	Metilico	17	283,15	363,15	101,325	101,325
78	Rapessed	Metilico	18	278,15	363,15	101,325	101,325

N°	Identificação	Tipo	ND	Tmín	Tmáx	Pmín	Pmáx
79	Palm	Metilico	16	288,15	363,15	101,325	101,325
80	Fish	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
81	Sunflower	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
120	Soybean	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
129	Palm FAME	Metilico	14	293,15	358,15	101,325	101,325
130	Jatropha FAME	Metilico	14	293,15	358,15	101,325	101,325
142	Crambe Oil	Etilico	17	283,2	363,2	101,325	101,325
143	Fodder Radish Oil	Etilico	17	283,2	363,2	101,325	101,325
144	Coconut oil	Etilico	17	283,2	363,2	101,325	101,325
145	Macauba pulp oil	Etilico	17	283,2	363,2	101,325	101,325
150	Palm FAEE	Etilico	14	293,15	358,15	101,325	101,325
151	Jatropha FAEE	Etilico	14	293,15	358,15	101,325	101,325
164	B1	Metilico	15	283,15	353,15	101,325	101,325
165	SME	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
166	YGME	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
167	CCME	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
168	PME	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
169	CME	Metilico	5	293,15	373,15	101,325	101,325
170	Coconut	Metilico	1	313,15	313,15	101,325	101,325
171	Peanut	Metilico	1	313,15	313,15	101,325	101,325
172	Soybean	Metilico	1	313,15	313,15	101,325	101,325
173	Palm	Metilico	1	313,15	313,15	101,325	101,325
174	Canola	Metilico	1	313,15	313,15	101,325	101,325
175	Peanut	Metilico	1	313,15	313,15	101,325	101,325
176	Rapessed	Metilico	1	313,15	313,15	101,325	101,325
177	Canola	Metilico	1	313,15	313,15	101,325	101,325
178	Coconut	Metilico	1	313,15	313,15	101,325	101,325
179	Palm	Metilico	1	313,15	313,15	101,325	101,325
180	Soybean	Metilico	1	313,15	313,15	101,325	101,325
181	Coconut	Metilico	79	283,15	373,15	100	131100
182	Soybean	Metilico	75	283,15	373,15	100	131100
183	Vistive	Metilico	76	283,15	373,15	100	131100
184	Canola	Metilico	77	283,15	373,15	100	131100
185	Used Canola	Metilico	77	283,15	373,15	100	131100
186	Soybean	Metilico	96	283,15	373,15	300	131100
<b>N° de dados de biodieseis metílicos</b>			<b>1101</b>	<b>N° referências biodieseis metílicos</b>		<b>13</b>	
<b>N° de dados biodieseis etílicos</b>			<b>96</b>	<b>N° referências biodieseis etílicos</b>		<b>2</b>	
<b>N° de dados totais</b>			<b>1197</b>	<b>N° referências totais</b>		<b>15</b>	

## **APÊNDICE B - MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS E BASEADOS NO PRINCÍPIO DOS ESTADOS CORRESPONDENTES AVALIADOS PARA O CÁLCULO DE CONSTANTES FÍSICAS**

Neste apêndice são apresentados todos os métodos utilizados para a predição das propriedades avaliadas no Capítulo 2. Para uma melhor organização, os métodos estão divididos em métodos de contribuição de grupos e métodos baseados no princípio da correspondência de estados e estão dispostos em ordem cronológica. Nas Tabelas (2.1) - (2.4) estão apresentadas as propriedades calculadas por cada método. Neste texto, o foco foi apenas a aplicação dos métodos. Para um aprofundamento dos métodos, além dos trabalhos originais, a seguinte bibliografia é sugerida:

- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**. Fourth ed. New York: McGRAW-HILL, 1987.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. Fifth ed. New York: McGRAW-HILL, 2001.
- NANNOOLAL, Y. **Development of a Group Contribution Method for the Prediction of Normal Boiling Points of Non-electrolyte Organic Compounds**. 2004. 202 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade de Kwazulu-Natal, Kwazulu-Natal, 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**. 2006. 497 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade de Kwazulu-Natal, Kwazulu-Natal, 2006.

## B.1 Métodos de Contribuição de Grupos

### B.1.1 Riedel (1949) e Lydersen (1955)

Guldberg (1890) foi o primeiro autor a observar que a temperatura crítica ( $T_c$ ) apresentava uma certa relação com a temperatura normal de ebulição ( $T_b$ ). A relação sugerida por esse autor foi a seguinte:

$$T_c = 1,5T_b \quad (\text{B.1})$$

Baseado na regra de Guldberg (Equação B.1), Riedel (1949) foi o pioneiro em aplicar o conceito de contribuição de grupos para o cálculo da temperatura crítica. A relação utilizada por Riedel é dada a seguir:

$$T_c = \frac{T_b}{\theta} \quad (\text{B.2})$$

Onde  $\theta$  é particular para cada composto e pode ser calculado através da soma dos grupos que compõem a molécula. A seguir é apresentada a equação de  $\theta$  sugerida pelo autor:

$$\theta = 0,574 + \sum_i N_i \Delta T_{c_i} \quad (\text{B.3})$$

Onde  $N_i$  e  $\Delta T_{c_i}$  são a quantidade e a contribuição de cada grupo “ $i$ ” para a temperatura crítica, respectivamente.

O método proposto por Riedel (1949) consiste em 22 grupos de primeira ordem. Os grupos utilizados neste trabalho estão presentes na Tabela B.1. Para a pressão crítica, Riedel (1949) propôs um método baseado na combinação de átomos (grupos de ordem zero) juntamente com grupos de primeira ordem. O método de Riedel para a pressão crítica não foi utilizado neste trabalho.

Em 1955, Lydersen estendeu o método de Riedel (1949) através da adição de novos grupos e a utilização de um banco de dados maior. Além disso, uma modificação na equação de  $T_c$  proposta por Riedel (Equação B.3) foi realizada por Lydersen. A expressão de  $\theta$  para a Equação B.2, a equação da pressão crítica e do volume crítico para o método proposto por Lydersen são apresentados nas Equações B.4, B.5 e B.6, respectivamente.

$$\theta = 0,567 + \sum_i N_i \Delta T_{c_i} - (\sum_i N_i \Delta T_{c_i})^2 \quad (\text{B.4})$$

$$P_c [\text{atm}] = \frac{MM}{(0,34 + \sum_i N_i \Delta P_{c_i})^2} \quad (\text{B.5})$$

$$V_c \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] = 40 + \sum_i N_i \Delta V_{c_i} \quad (\text{B.6})$$

Onde  $MM$  é a massa molar do componente (em g/mol) e  $\Delta T_{c_i}$ ,  $\Delta P_{c_i}$  e  $\Delta V_{c_i}$  são as contribuições do grupo “ $i$ ” para a temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico, respectivamente. Os grupos utilizados neste trabalho para o método de Lydersen são mostrados na Tabela B.1.

Tabela B.1– Grupos utilizados e suas contribuições para os métodos de Riedel (1949) e Lydersen (1955)

Grupo	Riedel		Lydersen	
	$\Delta T_{c_i}$	$\Delta T_{c_i}$	$\Delta P_{c_i}$	$\Delta V_{c_i}$
-CH <sub>3</sub>	0,016	0,020	0,227	55,00
-CH <sub>2</sub> -	0,016	0,020	0,227	55,00
=CH	0,015	0,018	0,198	45,00
-CH-	0,013	0,012	0,210	51,00
-COO-	0,039	0,047	0,470	80,00
-OH	0,070	0,082	0,060	18,00

### B.1.2 O Método de Ambrose (1978, 1979)

O método proposto por Ambrose (1978, 1979) apresenta expressões para o cálculo das três propriedades críticas ( $T_c$ ,  $P_c$  e  $V_c$ ). As relações para o cálculo das respectivas propriedades são:

$$T_c [\text{K}] = T_b \left[ 1 + (1,242 + \sum_i N_i \Delta T_{c_i})^{-1} \right] \quad (\text{B.7})$$

$$P_c [\text{bar}] = MM (0,339 + \sum_i N_i \Delta P_{c_i})^{-2} \quad (\text{B.8})$$

$$V_c \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] = 40 + \sum_i N_i \Delta V_{c_i} \quad (\text{B.9})$$

Onde  $MM$  é a massa molar do componente (em g/mol) e  $\Delta T_{c_i}$ ,  $\Delta P_{c_i}$  e  $\Delta V_{c_i}$  são as contribuições do grupo “ $i$ ” para a temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico, respectivamente.

Para compostos perfluorados ou compostos contendo somente halogênios (incluindo o flúor), a constante 1,242 (Equação B.7) deve ser substituída por 1,570 e a constante 0,339 (Equação B.8) deve ser substituída por 1,000. Os grupos utilizados neste trabalho, juntamente com suas contribuições para cada propriedade estão apresentados na Tabela B.2.

Tabela B.2 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Ambrose (1978, 1979)

Grupo	$\Delta T_{c_i}$	$\Delta P_{c_i}$	$\Delta V_{c_i}$
Átomos de carbono em grupos alquila	0,138	0,226	55,10
Ligações dupla	-0,050	-0,065	-20,00
-CH-	-0,043	-0,006	-8,00
-COO-	0,330	0,470	80,00
Álcool alifático <sup>1</sup>	<sup>2</sup>	<sup>3</sup>	15

<sup>1</sup>Inclui álcoois naftênicos e glicóis, mas não álcoois aromáticos como o xilenol. <sup>2</sup>Primeiro deve-se determinar o hidrocarboneto homorfo, isto é, substituindo o cada grupo -OH por um grupo -CH<sub>3</sub> e daí calcula-se  $\sum_i N_i \Delta T_{c_i}$  para este composto. Posteriormente, subtrai-se 0,138 de  $\sum_i N_i \Delta T_{c_i}$  para cada -OH substituído. Depois, adiciona-se  $0,87 - 0,11n + 0,003n^2$  onde  $n = [T_b (\text{álcool em K}) - 314]/19,2$ . Exceções incluem o metanol ( $\sum_i N_i \Delta T_{c_i} = 0$ ), o etanol ( $\sum_i N_i \Delta T_{c_i} = 0,939$ ) e qualquer álcool com valor de  $n$  maior que 10. <sup>3</sup>Determine o hidrocarboneto homorfo, como na nota de rodapé 2. Calcule  $\sum_i N_i \Delta P_{c_i}$  e subtraia 0,226 para cada -OH substituído. Depois, adiciona-se  $0,100 - 0,013n$  onde  $n$  é definido na nota de rodapé 2.

### B.1.3 O Método de Fedors (1982)

O método de Fedors calcula apenas a temperatura crítica. Segundo Reid, Prausnitz e Poling (1987) este método é menos acurado que o método de é menos preciso que o método de Ambrose e o método de Joback ( Seção B.1.4). Porém, apresenta a vantagem de não precisar da temperatura normal de ebulição para a predição de  $T_c$ . Os grupos utilizados neste trabalho para o método de Fedors (1982) estão na Tabela B.3 e a equação do método é dada a seguir:

$$T_c[\text{K}] = 535 \log(\sum_i N_i \Delta T_{c_i}) \quad (\text{B.10})$$

Onde  $N_i$  e  $\Delta T_{c_i}$  são o número de vezes que o grupo “ $i$ ” e a contribuição do grupo “ $i$ ” para a temperatura crítica, respectivamente.

Tabela B.3 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Fedors (1982)

Grupo	$\Delta T_{c_i}$
-CH <sub>3</sub>	1,79
-CH <sub>2</sub> -	1,34
=CH	1,40
-CH-	0,76
-COO-	5,32
-OH	5,63



#### B.1.4 O Método de Joback e Reid (1984)

Joback e Reid (1984) expandiram o método de Lydersen, adicionando novos grupos funcionais. Essa expansão foi possível devido ao aumento do número de dados experimentais que foram coletados entre 1955 e 1984. No trabalho original desses autores expressões para diversas propriedades foram propostas, dentre elas: temperatura normal de fusão ( $T_f$ ), temperatura normal de ebulição ( $T_b$ ), temperatura crítica ( $T_c$ ), pressão crítica ( $P_c$ ), volume crítico ( $V_c$ ), entalpia de formação do gás ideal a 298 K ( $\Delta H_{f,298}^0$ ), energia de Gibbs de formação do gás ideal a 298 K ( $\Delta G_{f,298}^0$ ), capacidade calorífica do gás ideal ( $C_p^0$ ), entalpia de vaporização ( $\Delta H_{vb}$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e viscosidade do líquido ( $\eta_L$ ). Neste trabalho, as propriedades que foram calculadas através deste método foram  $T_f$ ,  $T_b$ ,  $T_c$ ,  $P_c$  e  $V_c$ . Suas expressões são apresentadas nas Equações B.11 a B.15. Os parâmetros dos grupos utilizados estão na Tabela B.4.

$$T_f [\text{K}] = 122,5 + \sum_i N_i \Delta T_{f_i} \quad (\text{B.11})$$

$$T_b [\text{K}] = 198,2 + \sum_i N_i \Delta T_{b_i} \quad (\text{B.12})$$

$$T_c [\text{K}] = T_b \left[ 0,584 + 0,965 \sum_i N_i \Delta T_{c_i} - \left( \sum_i N_i \Delta T_{c_i} \right)^2 \right]^{-1} \quad (\text{B.13})$$

$$P_c [\text{bar}] = \left( 0,113 + 0,0032 n_A - \sum_i N_i \Delta P_{c_i} \right)^{-2} \quad (\text{B.14})$$

$$V_c \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] = 17,5 + \sum_i N_i \Delta V_{c_i} \quad (\text{B.15})$$

Onde  $n_A$  é o número de átomos na molécula e  $\Delta T_{f_i}$ ,  $\Delta T_{b_i}$ ,  $\Delta T_{c_i}$ ,  $\Delta P_{c_i}$  e  $\Delta V_{c_i}$  são as contribuições do grupo “ $i$ ” para  $T_f$ ,  $T_b$ ,  $T_c$ ,  $P_c$  e  $V_c$ ; respectivamente. O termo  $N_i$  é o número de vezes que o grupo “ $i$ ” aparece na molécula.

Tabela B.4 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Joback e Reid (1984)

Grupo	$\Delta T_{f_i}$	$\Delta T_{b_i}$	$\Delta T_{c_i}$	$\Delta P_{c_i}$	$\Delta V_{c_i}$
-CH <sub>3</sub>	-5,10	23,58	0,0141	-0,0012	65
-CH <sub>2</sub> -	11,27	22,88	0,0189	0	56
=CH	8,73	24,96	0,0129	-0,0006	46
-CH-	12,64	21,74	0,0164	0,002	41
-COO-	53,60	81,10	0,0481	0,0005	82
-OH	44,45	92,88	0,0741	0,0112	28

### B.1.5 O Método de Klincewicz e Reid (1984)

O método proposto por Klincewicz-Reid (1984) é capaz de prever as propriedades críticas ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$ ). Os autores propuseram 35 grupos baseados em um conjunto de 398, 290 e 207 componentes para temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico, respectivamente. Nas Equações B.16, B.17 e B.18 são dadas as expressões para  $T_c$ ,  $P_c$  e  $V_c$ , respectivamente. Na Tabela B.5 são apresentados os grupos deste método que foram utilizados neste trabalho.

$$T_c[\text{K}] = T_b \left[ 0,584 + 0,965 \sum_i N_i \Delta T_{c_i} - \left( \sum_i N_i \Delta T_{c_i} \right)^2 \right]^{-1} \quad (\text{B.13})$$

$$P_c[\text{bar}] = \left( 0,113 + 0,0032 n_A - \sum_i N_i \Delta P_{c_i} \right)^{-2} \quad (\text{B.14})$$

$$V_c \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] = 17,5 + \sum_i N_i \Delta V_{c_i} \quad (\text{B.15})$$

Onde  $\Delta T_{c_i}$ ,  $\Delta P_{c_i}$  e  $\Delta V_{c_i}$  são as contribuições do grupo “ $i$ ” para  $T_c$ ,  $P_c$  e  $V_c$ ; respectivamente. O termo  $N_i$  é o número de vezes que o grupo “ $i$ ” aparece na molécula.

Tabela B.5 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Klincewicz e Reid (1984)

Grupo	$\Delta T_{c_i}$	$\Delta P_{c_i}$	$\Delta V_{c_i}$
-CH <sub>3</sub>	-2,433	0,026	16,2
-CH <sub>2</sub> -	0,353	-0,015	16,1
=CH	3,786	-0,050	9,8
-CH-	6,266	-0,083	12,1
-COO-	8,890	-0,277	-28,2
-OH	-28,930	-0,190	-24,0

### B.1.6 O Método de Somayajulu (1989)

Somayajulu (1989) reexamina os métodos de Riedel (1949), Lydersen (1955) e Ambrose (1978, 1979) para o cálculo de propriedades críticas através da contribuição de grupos e propõe um novo procedimento em função do índice do grupo, que é dado pela Equação B.16:

$$n_i = \frac{c_i}{c_i(\text{CH}_3)} \quad (\text{B.16})$$

Onde  $n_i$  é o índice do grupo. Sendo  $n_t$ ,  $n_p$ ,  $n_v$  os índices referentes à temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico, respectivamente. O índice molecular é obtido com a soma dos índices dos grupos ( $\sum n_i$ ). Calculando-se os índices moleculares a temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico podem ser estimadas através das Equação B.17, B.18 e B.19, respectivamente. Os grupos utilizados neste trabalho para este método são apresentados na Tabela B.6.

$$T_c[\text{K}] = T_b [1 + (1,242 + b_t N_t)^{-1}] \quad (\text{B.17})$$

$$P_c[\text{bar}] = MM (0,339 + b_p N_p)^{-2} \quad (\text{B.18})$$

$$V_c \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] = 40 + b_v N_v \quad (\text{B.19})$$

Onde  $b_t$ ,  $b_p$ , e  $b_v$  são iguais a 0,138; 0,226 e 55; respectivamente. Na Equação B.17,  $T_b$  é a temperatura normal de ebulição e, na Equação B.18,  $MM$  é a massa molar do composto, em g/mol.

Tabela B.6 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Somayajulu (1989)

Grupo	$n_t$	$n_p$	$n_v$
-CH <sub>3</sub>	1,000	1,000	1,000
-CH <sub>2</sub> -	1,000	1,000	1,000
=CH	0,800	0,800	0,780
-CH-	0,849	1,079	0,970
-COO-	2,400	2,080	1,433
-OH <sup>1</sup>	1,130	-0,120	0,290

<sup>1</sup>Foi utilizado o -OH referente ao octanol, por ser o de maior cadeia disponível.

### B.1.7 O Método de Han-Peng (1993)

Han e Peng (1993) desenvolveram um método de contribuição de grupos para a predição do fator acêntrico. No total, 84 grupos foram propostos pelos autores, para isso, 219 componentes foram utilizados no desenvolvimento do método. A equação para a predição do fator acêntrico pelo método de Han-Peng é dada a seguir:

$$\omega = 0,004423[\ln(3,3063 + \sum N_i \Delta\omega_i)]^{3,651} \quad (\text{B.20})$$

Onde  $N_i$  é a quantidade de vezes que o grupo “ $i$ ” aparece na molécula e  $\Delta\omega_i$  é a contribuição do grupo “ $i$ ”. Os valores dos grupos utilizados neste trabalho para o método de Han e Peng (1993) são dados na Tabela B.7.

Tabela B.7 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Han e Peng (1993)

Grupo	$\Delta\omega_i$
-CH <sub>3</sub>	3,4381
-CH <sub>2</sub> -	3,4381
=CH	3,5129
-CH-	1,7844
-COO-	14,439
-OH	32,79

### B.1.8 O Método de Stein e Brown (1994)

Stein e Brown (1994) estenderam o método de Joback e Reid (1984) para a temperatura normal de ebulição. Os autores utilizaram um conjunto com 4426 dados experimentais de  $T_b$ . Além disso, Stein e Brown propuseram uma correção para o  $T_b$  predito baseado. A equação utilizada para a predição de  $T_b$  é a mesma do método de Joback e Reid (1984) (Equação B.12). As correções para o  $T_b$  predito dependem do valor de  $T_b$  calculado e são dadas pelas Equações B.21 e B.22. Os grupos utilizados para este método neste trabalho são apresentados na Tabela B.8.

$$T_b(\text{corrigido}) = T_b - 94,84 + 0,5577T_b - 0,0007705T_b^2, \quad \text{para } T_b \leq 700 \text{ K} \quad (\text{B.21})$$

$$T_b(\text{corrigido}) = T_b + 282,7 - 0,5209T_b, \quad \text{para } T_b > 700 \text{ K} \quad (\text{B.22})$$

Tabela B.8 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Stein e Brown (1994)

Grupo	$\Delta T_{b_i}$
-CH <sub>3</sub>	21,98
-CH <sub>2</sub> -	24,22
=CH	27,95
-CH-	11,86
-COO-	172,49
-OH	80,63

### *O Método de Constantinou e Gani (1994)*

Em 1994, Constantinou e Gani desenvolveram um método baseado no conceito de contribuição de grupos de primeira e segunda ordem. Com isso, uma maior descrição da molécula pode ser realizada. Uma vantagem desse método em relação aos outros até então propostos é a maior exatidão na predição de propriedades de componentes com várias funções orgânicas.

O método de Constantinou e Gani (1994) foi desenvolvido para diversos tipos de propriedades. Neste trabalho, esse método foi utilizado para a predição das seguintes propriedades: temperatura normal de fusão, temperatura normal de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico e fator acêntrico. Os grupos utilizados neste trabalho estão na Tabela B.9 e as equações para o cálculo das propriedades são dadas a seguir:

$$T_f[\text{K}] = 102,425 \ln \left[ \sum_i N_i \Delta T_{f_i} + W \sum_j N_j \Delta T_{f_j} \right] \quad (\text{B.23})$$

$$T_b[\text{K}] = 204,352 \ln \left[ \sum_i N_i \Delta T_{b_i} + W \sum_j N_j \Delta T_{b_j} \right] \quad (\text{B.24})$$

$$T_c[\text{K}] = 181,128 \ln \left[ \sum_i N_i \Delta T_{c_i} + W \sum_j N_j \Delta T_{c_j} \right] \quad (\text{B.25})$$

$$P_c[\text{bar}] = \left[ 0,10022 + \sum_i N_i \Delta P_{c_i} + W \sum_j N_j \Delta P_{c_j} \right]^{-2} + 1,3705 \quad (\text{B.26})$$

$$V_c \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} \right] = -0,00435 + \left[ \sum_i N_i \Delta V_{c_i} + W \sum_j N_j \Delta V_{c_j} \right] \quad (\text{B.27})$$

$$\omega = 0,4085 \left\{ \ln \left[ \sum_i N_i \Delta \omega_i + W \sum_j N_j \Delta \omega_j \right] \right\}^{1/0,5050} \quad (\text{B.28})$$

Onde  $\Delta T_{f_i}$ ,  $\Delta T_{b_i}$ ,  $\Delta T_{c_i}$ ,  $\Delta P_{c_i}$ ,  $\Delta V_{c_i}$  e  $\Delta \omega_i$  são as contribuições do grupo “*i*”, de primeira ordem, para  $T_f$ ,  $T_b$ ,  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$  e  $\omega$ ; respectivamente. Os parâmetros  $\Delta T_{f_j}$ ,  $\Delta T_{b_j}$ ,  $\Delta T_{c_j}$ ,  $\Delta P_{c_j}$ ,  $\Delta V_{c_j}$  e  $\Delta \omega_j$  são as contribuições do grupo “*j*”, de segunda ordem, para  $T_f$ ,  $T_b$ ,  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$  e  $\omega$ ; respectivamente. Os termos  $N_i$  e  $N_j$  são o número de vezes que o grupo “*i*”, de primeira ordem, e o grupo “*j*”, de segunda ordem, aparecem na molécula. A variável  $W$  indica se grupos de segunda ordem serão levados em conta. Se  $W$  for igual à unidade, grupos de segunda ordem são utilizados. No caso de  $W$  igual a zero, apenas grupos de primeira ordem são levados em consideração.

Tabela B.9 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Constantinou e Gani (1994)

Grupos de Primeira Ordem						
Grupo	$\Delta T_{f_i}$	$\Delta T_{b_i}$	$\Delta T_{c_i}$	$\Delta P_{c_i}$	$\Delta V_{c_i}$	$\Delta \omega_i$
-CH <sub>3</sub>	0,46400	0,88940	1,67810	0,01990	0,07500	0,29600
-CH <sub>2</sub> -	0,92460	0,92250	3,49200	0,01060	0,05580	0,14700
-CH=CH-	1,63220	1,84330	7,36910	0,01790	0,09540	0,25200
-CH-	0,35570	0,60330	4,03300	0,00130	0,03150	-0,07100
-CH <sub>2</sub> COO-	3,55720	3,39530	13,81160	0,02180	0,13650	0,76500
-OH	3,59790	3,21520	9,72920	0,00510	0,03900	0,73700
Grupos de Segunda Ordem						
Grupo	$\Delta T_{f_i}$	$\Delta T_{b_i}$	$\Delta T_{c_i}$	$\Delta P_{c_i}$	$\Delta V_{c_i}$	$\Delta \omega_i$
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>m</sub> =CH <sub>n</sub> ; m,n ∈ (0,2)	-0,587	-0,1406	-0,5231	0,003538	0,00281	-0,0115
-CHOH	-0,548	-0,5385	-2,8035	-0,00439	-0,00777	0,03654

### B.1.9 O Método de Tu (1995)

Tu (1995) desenvolveu um método de contribuição de grupos para a temperatura crítica. Ao todo, 40 grupos foram propostos. Na Tabela B.10 estão os grupos utilizados para a predição de  $T_c$  dos componentes deste trabalho através deste método e a Equação B.29 é a expressão matemática proposta pelo autor.

$$T_c = \left[ 6,26897 \times 10^{-4} + 2,56086 \times 10^{-3} \left( \frac{1}{2x} + \frac{1}{\sqrt{x}} \right) \right]^{-1} \quad (\text{B.29})$$

$$x = -0,160864 + \sum_i N_i \Delta T_{c_i} \quad (\text{B.30})$$

Onde  $\Delta T_{c_i}$  é a contribuição do grupo “*i*” e  $N_i$  é a quantidade de vezes que o grupo “*i*” aparece na molécula.

Tabela B.10 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Tu (1995)

Grupo	$\Delta T_{c_i}$
-CH <sub>3</sub>	0,9300
-CH <sub>2</sub> -	0,9172
=CH	0,9726
-CH-	0,7937
-COO-	3,5275
-OH	3,2436

### B.1.10 O Método de Wilson e Jasperson (1996)

O método de proposto por Wilson e Jasperson (1996), consiste em um método de ordem zero e primeira ordem. Onde os grupos de ordem zero consistem nos átomos e os de primeira ordem levam em consideração as funções orgânicas presentes na molécula. O método é capaz de prever a temperatura crítica e a pressão crítica do componente. Na Tabela B.11 estão os grupos utilizados para a predição de  $T_c$  e  $P_c$  dos componentes avaliados neste trabalho e as equações do método são apresentadas a seguir:

$$T_c[\text{K}] = T_b \left[ 0,048271 - 0,019846N_r + \sum_i N_i \Delta T_{c_i} + \sum_j N_j \Delta T_{c_j} \right]^{0,2} \quad (\text{B.31})$$

$$P_c[\text{bar}] = \frac{0,0186233T_c}{[-0,96601 + \exp(Y)]} \quad (\text{B.32})$$

$$Y = -0,00922295 - 0,0290403N_r + 0,041 \left( \sum_i N_i \Delta P_{c_i} + \sum_j N_j \Delta P_{c_j} \right) \quad (\text{B.33})$$

Onde  $N_r$  é o número de anéis no composto;  $\Delta T_{c_i}$  e  $\Delta P_{c_i}$  são as contribuições atômicas para  $T_c$  e  $P_c$ , respectivamente;  $\Delta T_{c_j}$  e  $\Delta P_{c_j}$  são as contribuições de primeira ordem para  $T_c$  e  $P_c$ , respectivamente;  $N_i$  e  $N_j$  são as quantidades de cada grupo de ordem zero e primeira ordem, respectivamente.

Tabela B.11 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Wilson e Jasperson (1996)

Grupos de Ordem Zero		
Grupo	$\Delta T_{c_i}$	$\Delta P_{c_i}$
C	0,06826	5,83864
H	0,02793	1,26600
O	0,02034	0,43360
Grupos de Primeira Ordem		
Grupo	$\Delta T_{c_i}$	$\Delta P_{c_i}$
-COO-	-0,0150	0,00
-OH, C <sub>5</sub> ou mais	0,0100	0,00

### B.1.11 O Método de Marrero e Pardillo (1999)

Marrero-Marejón e Pardillo-Fontdevilla desenvolveram em 1999 um método baseado no conceito de interação entre grupos. Neste tipo de método o que é levado em consideração são as ligações entre os grupos. Os autores propuseram expressões para a predição de  $T_b$ ,  $T_c$ ,  $P_c$  e  $V_c$ . Na Tabela B.12 são dados os grupos utilizados neste trabalho e o equacionamento do método é dado a seguir:

$$T_b[\text{K}] = MM^{-0,404} \sum_i N_i \Delta T_{b_i} + 156,00 \quad (\text{B.34})$$

$$T_c[\text{K}] = T_b \left[ 0,5851 + 0,9286 \sum_i N_i \Delta T_{c_i} - \left( \sum_i N_i \Delta T_{c_i} \right)^2 \right]^{-1} \quad (\text{B.35})$$

$$P_c[\text{bar}] = \left( 0,1285 - 0,0059 n_A - \sum_i N_i \Delta P_{c_i} \right)^{-2} \quad (\text{B.36})$$

$$V_c \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] = 25,1 + \sum_i N_i \Delta V_{c_i} \quad (\text{B.37})$$

Onde  $MM$  é a massa molar do componente;  $n_A$  é o número de átomos na molécula e  $\Delta T_{b_i}$ ,  $\Delta T_{c_i}$ ,  $\Delta P_{c_i}$  e  $\Delta V_{c_i}$  são as contribuições do grupo “ $i$ ” para  $T_b$ ,  $T_c$ ,  $P_c$  e  $V_c$ ; respectivamente. O termo  $N_i$  é o número de vezes que o grupo “ $i$ ” aparece na molécula.

Tabela B.12 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Marrero e Pardillo (1999)

Grupo	$\Delta T_{b_i}$	$\Delta T_{c_i}$	$\Delta P_{c_i}$	$\Delta V_{c_i}$
CH3— & —CH2—	194,25	-0,0227	-0,043	88,6
—CH2— & —CH2—	244,88	-0,0206	-0,0272	56,6
—CH2— & >CH—	244,14	-0,0134	-0,0219	40,2
—CH2— & CH—	201,8	0,8636	0,0818	50,7
CH3— & —COO[—]	456,92	0,0267	0,1462	93,3
—CH2— & —COO[—]	475,65	0,0276	0,1561	69,9
—CH2— & [—]COO—	541,29	-0,0993	-0,215	79,1
>CH— & —OH	585,99	-0,0757	-0,0093	45,6
—CH[=] & —CH[=]	334,64	-1,766	-0,2291	47,8

### B.1.12 O Método de Marrero e Gani (2001)

Com o intuito de sanar algumas limitações do método de Constantinou e Gani (1994), Marrero e Gani (2001) desenvolveram um método baseado em grupos de primeira,



segunda e terceira ordem. Para os componentes tratados neste trabalho apenas grupos de primeira e segunda ordem foram utilizados. Expressões para várias propriedades foram propostas por esses autores. As propriedades estimadas por este método neste trabalho foram: temperatura normal de fusão, temperatura normal de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico. As Equações B.38 – B.42 mostram as expressões propostas por Marrero e Gani (2001). Na Tabela B.13 são apresentados os grupos utilizados neste trabalho para este método.

$$T_f[\text{K}] = 147,45 \ln \left[ \sum_i N_i \Delta T_{f_i} + W \sum_j N_j \Delta T_{f_j} + Z \sum_k N_k \Delta T_{f_k} \right] \quad (\text{B.38})$$

$$T_b[\text{K}] = 222,543 \ln \left[ \sum_i N_i \Delta T_{b_i} + W \sum_j N_j \Delta T_{b_j} + Z \sum_k N_k \Delta T_{b_k} \right] \quad (\text{B.39})$$

$$T_c[\text{K}] = 231,239 \ln \left[ \sum_i N_i \Delta T_{c_i} + W \sum_j N_j \Delta T_{c_j} + Z \sum_k N_k \Delta T_{c_k} \right] \quad (\text{B.40})$$

$$P_c[\text{bar}] = \left[ 0,108998 + \sum_i N_i \Delta P_{c_i} + W \sum_j N_j \Delta P_{c_j} + Z \sum_k N_k \Delta P_{c_k} \right]^{-2} + 5,9827 \quad (\text{B.41})$$

$$V_c \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] = 7,95 + \left[ \sum_i N_i \Delta V_{c_i} + W \sum_j N_j \Delta V_{c_j} + Z \sum_k N_k \Delta V_{c_k} \right] \quad (\text{B.42})$$

Onde  $\Delta T_{f_i}$ ,  $\Delta T_{b_i}$ ,  $\Delta T_{c_i}$ ,  $\Delta P_{c_i}$  e  $\Delta V_{c_i}$  são as contribuições do grupo “i”, de primeira ordem, para  $T_f$ ,  $T_b$ ,  $T_c$ ,  $P_c$  e  $V_c$ ; respectivamente. Os termos  $\Delta T_{f_j}$ ,  $\Delta T_{b_j}$ ,  $\Delta T_{c_j}$ ,  $\Delta P_{c_j}$  e  $\Delta V_{c_j}$  são as contribuições do grupo “j”, de segunda ordem, para  $T_f$ ,  $T_b$ ,  $T_c$ ,  $P_c$  e  $V_c$ ; respectivamente. Os termos  $\Delta T_{f_k}$ ,  $\Delta T_{b_k}$ ,  $\Delta T_{c_k}$ ,  $\Delta P_{c_k}$  e  $\Delta V_{c_k}$  são as contribuições do grupo “k”, de terceira ordem, para  $T_f$ ,  $T_b$ ,  $T_c$ ,  $P_c$  e  $V_c$ ; respectivamente. Os termos  $N_i$ ,  $N_j$  e  $N_k$  são o número de vezes que o grupo “i”, de primeira ordem, o grupo “j”, de segunda ordem, e o grupo “k”, de terceira ordem, aparecem na molécula. As variáveis  $W$  e  $Z$  indicam se grupos de segunda ordem e terceira ordem, respectivamente, serão levados em conta. Se  $W$  for igual à unidade, grupos de segunda ordem são utilizados. Se  $Z$  for igual à unidade, grupos de terceira ordem são considerados. Caso grupos de segunda e terceira ordem não forem considerados,  $W$  e  $Z$  serão iguais a zero.

Tabela B.13 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Marrero e Gani (2001)

<b>Grupos de Primeira Ordem</b>					
<b>Grupo</b>	$\Delta T_{f_i}$	$\Delta T_{b_i}$	$\Delta T_{c_i}$	$\Delta P_{c_i}$	$\Delta V_{c_i}$
-CH <sub>3</sub>	0,6953	0,8491	1,7506	0,0186	68,35
-CH <sub>2</sub> -	0,2515	0,7141	1,3327	0,0135	56,28
-CH=CH-	0,9460	1,5597	3,0741	0,0230	98,43
-CH-	-0,3730	0,2925	0,5960	0,0073	37,50
-CH <sub>2</sub> COO-	1,6329	2,9850	5,9619	0,0270	132,89
-OH	2,7888	2,5670	5,2188	-0,0054	30,61
<b>Grupos de Segunda Ordem</b>					
<b>Grupo</b>	$\Delta T_{f_i}$	$\Delta T_{b_i}$	$\Delta T_{c_i}$	$\Delta P_{c_i}$	$\Delta V_{c_i}$
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>m</sub> =CH <sub>n</sub> ; m,n ∈ (0,2)	-0,1077	-0,0537	0,0262	0,0008	0,1400
-CHOH	-0,3489	-0,2825	-0,6768	0,0002	-3,0400

### B.1.13 O Método de Cordes e Rarey (2002)

Cordes e Rarey (2002) desenvolveram um método para a predição da temperatura normal de ebulição a partir de 2550 dados experimentais. A expressão para este método é dada pela Equação B.43 e os grupos utilizados neste trabalho estão na Tabela B.14.

$$T_b = \frac{\sum_i N_i \Delta T_{b_i}}{n^{0,6713+1,4442}} + 59,344 \quad (\text{B.43})$$

Onde  $\Delta T_{b_i}$  é a contribuição do grupo “i” e  $N_i$  é a quantidade de vezes que o grupo “i” aparece na molécula. A variável  $n$  representa o número de átomos (exceto hidrogênio) presente na molécula.

Tabela B.14 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Cordes e Rarey (2002)

<b>Grupo</b>	$\Delta T_{c_i}$
-CH <sub>3</sub> (não ligado à N, O, F e Cl)	188,555
-CH <sub>2</sub> -	250,119
-CH <sub>3</sub> (ligado à N, O, F e Cl)	282,015
-CH=CH-	516,817
-CH-	260,938
-COO-	697,228
-OH	411,08

### B.1.14 O Método de Nannoolal et al (2004, 2007)

Nannoolal et al (2004, 2007) desenvolveram um método baseado na contribuição de grupos e na interação entre grupos. Várias propriedades podem ser preditas com o método dos autores. Neste trabalho, este método foi utilizado para a predição de  $T_b$ ,  $T_c$  e  $P_c$ . O volume crítico não foi estimado por esse método, pois o grupo “-COO-” não foi correlacionado para

esta propriedade. Na Tabela B.15 são apresentados os grupos utilizados e as equações do método são dadas a seguir:

$$T_b [\text{K}] = \frac{\sum_i N_i \Delta T_{b_i}}{n^{0,6583} + 1,6868} + 84,3395 \quad (\text{B.44})$$

$$T_c [\text{K}] = T_b \left[ \frac{1}{(\sum_i N_i \Delta T_{c_i} + GI)^{0,8607} + 0,9889} + 0,6990 \right] \quad (\text{B.45})$$

$$P_c [\text{KPa}] = \frac{MM^{-0,14041}}{(\sum_i N_i \Delta P_{c_i} + GI + 0,00939)^2} \quad (\text{B.46})$$

Onde  $\Delta T_{b_i}$ ,  $\Delta T_{c_i}$  e  $\Delta P_{c_i}$  são as contribuições do grupo “*i*” para  $T_b$ ,  $T_c$  e  $P_c$ , respectivamente.  $N_i$  é a quantidade de vezes que o grupo “*i*” aparece na molécula. A variável  $n$  representa o número de átomos (exceto hidrogênio) presente na molécula. As interações entre grupos funcionais são representadas por  $GI$ .

Tabela B.15 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Nannoolal et al (2004,2007)

<b>Grupos</b>			
<b>Grupo</b>	$\Delta T_{b_i}$	$\Delta T_{c_i} \times 10^3$	$\Delta P_{c_i} \times 10^4$
-CH <sub>3</sub> (não ligado à N, O, F e Cl)	177,3066	0,041868	0,000816
-CH <sub>2</sub> -	239,4531	0,040098	0,000526
-CH <sub>3</sub> (ligado à N, O, F e Cl)	251,8338	0,033137	0,000553
-CH=CH-	475,7958	0,045153	0,000716
-CH-	240,6785	0,030207	0,00023
-COO-	636,202	0,075709	0,000436
-OH	443,8712	0,049597	-0,00018
<b>Interação entre Grupos</b>			
<b>GI</b>	$\Delta T_{b_i}$	$\Delta T_{c_i} \times 10^3$	$\Delta P_{c_i} \times 10^4$
OH - COO	211,6814	-	-

### B.1.15 O Método de Shouzhi-Yanyuan-Peisheng (2005)

Shouzhi, Yanyuan e Peisheng (2005) propuseram um método para o fator acêntrico misto, pois tanto leva em consideração o conceito de contribuição de grupos, como o princípio da correspondência de estados. Na Tabela B.17 são apresentados os grupos utilizados para este método e as equações propostas são apresentadas a seguir:

$$\omega = \frac{-\ln P_c^* - 6,02512 + 6,1972\theta^{-1} + 1,41695 \ln \theta - 0,172146\theta^6}{14,4250 - 14,8372\theta^{-1} - 12,3919 \ln \theta + 0,412144\theta^6} \quad (\text{B.47})$$

$$\theta = \frac{T_b}{T_c^*} \quad (\text{B.48})$$

$$T_c^* = T_b \left[ A_T + B_T \sum_i N_i \Delta T_{c_i} + C_T (\sum_i N_i \Delta T_{c_i})^2 + D_T (\sum_i N_i \Delta T_{c_i})^3 \right]^{-1} \quad (\text{B.49})$$

$$P_c^* = \ln T_b \left[ A_P + B_P \sum_i N_i \Delta P_{c_i} + C_P (\sum_i N_i \Delta P_{c_i})^2 + D_P (\sum_i N_i \Delta P_{c_i})^3 \right]^{-1} \quad (\text{B.50})$$

Onde  $T_b$  é a temperatura normal de ebulição;  $T_c^*$  e  $P_c^*$  são a temperatura pseudo-crítica e pressão pseudo-crítica, respectivamente;  $\Delta T_{c_i}$  é a contribuição dos grupos para a temperatura pseudo-crítica;  $\Delta P_{c_i}$  é a contribuição dos grupos para a pressão pseudo-crítica;  $N_i$  é a quantidade grupos “ $i$ ” na molécula. Os parâmetros  $A_T$ ,  $A_P$ ,  $B_T$ ,  $B_P$ ,  $C_T$ ,  $C_P$ ,  $D_T$  e  $D_P$  são apresentados na Tabela B.16.

Tabela B.16 – Parâmetros das Equações B.49 e B.50.

$A_T$	$B_T$	$C_T$	$D_T$	$A_P$	$B_P$	$C_P$	$D_P$
0,5781071	1,061648	-1,778113	-0,4786701	0,04593084	0,3051617	-0,06554167	-0,04455464

Tabela B.17 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Shouzhi, Yanyuan e Peisheng (2005).

Grupo	$\Delta T_{c_i}$	$\Delta P_{c_i}$
-CH <sub>3</sub>	0,010000	0,048851
-CH <sub>2</sub> -	0,008252	0,005414
=CH	0,004522	0,010002
-CH-	0,007227	0,003530
-COO-	0,028652	0,008079
-OH	0,257034	1,250773

### B.1.16 O Método de Ponce et al (2013)

Um novo método para a temperatura normal de fusão foi desenvolvido por Ponce et al (2013). Na Tabela B.18 estão apresentados os grupos utilizados para os componentes deste trabalho. A seguir, têm-se a equação do método:

$$T_f [\text{K}] = 170,19 + \sum_i N_i \Delta T_{f_i} \quad (\text{B.51})$$

Onde  $\Delta T_{f_i}$  é a contribuição do grupo “ $i$ ” e  $N_i$  é a quantidade de vezes que o grupo “ $i$ ” aparece na molécula.

Tabela B.18 – Grupos utilizados e suas contribuições para o método de Ponce et al (2013).

Grupo	$\Delta T_{f_i}$
-CH <sub>3</sub>	-12,8710
-CH <sub>2</sub> -	7,3740
=CH	27,7270
-CH-	16,3170
-COO-	37,0030
-OH	34,2840

## B.2 Métodos Baseados no Princípio dos Estados Correspondentes

### B.2.1 O Método de Edmister (1958)

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\theta}{1-\theta} \log P_c - 1 \quad (\text{B.52})$$

$$\theta = \frac{T_b}{T_c} \quad (\text{B.53})$$

Onde  $T_b$  é a temperatura normal de ebulição, em K;  $T_c$  é a temperatura crítica, em K;  $P_c$  é a pressão crítica, em atm.

### B.2.2 O Método de Rudkin (1961)

$$\omega = \frac{(T_b-43)(T_c-43)}{(T_c-T_b)(0,7T_c-43)} \log \left[ \frac{P_c}{P_b} \right] - \frac{(T_c-43)}{(T_c-T_b)} \log \left[ \frac{P_c}{P_b} \right] + \log \left[ \frac{P_c}{P_b} \right] - 1 \quad (\text{B.54})$$

Onde  $T_b$  é a temperatura normal de ebulição, em K;  $P_b$  é a pressão de normal de saturação, a qual em bar é igual a 1,01325 bar;  $T_c$  é a temperatura crítica, em K;  $P_c$  é a pressão crítica, em bar.

### B.2.3 O Método de Lee e Kesler (1975)

$$\omega = \frac{-\ln P_c - 5,92714 + 6,09648\theta^{-1} + 1,28862 \ln \theta - 0,169347\theta^6}{15,2518 - 15,6875\theta^{-1} - 13,4721 \ln \theta + 0,43577\theta^6} \quad (\text{B.54})$$

Onde  $T_b$  é a temperatura normal de ebulição, em K;  $T_c$  é a temperatura crítica, em K;  $P_c$  é a pressão crítica, em atm;  $\theta$  foi definido na Equação B.53.

#### **B.2.4 O Método de Ambrose-Walton (1989)**

$$\omega = \frac{\ln\left[\frac{1,0325}{P_c}\right] - f^{(0)}}{f^{(1)}} \quad (\text{B.55})$$

$$f^{(0)} = \frac{-5,97616\tau + 1,29874\tau^{1,5} - 0,60394\tau^{2,5} - 1,06841\tau^5}{T_r} \quad (\text{B.56})$$

$$f^{(1)} = \frac{-5,03365\tau + 1,11505\tau^{1,5} - 5,41217\tau^{2,5} - 7,46628\tau^5}{T_r} \quad (\text{B.57})$$

$$\tau = 1 - \theta \quad (\text{B.58})$$

Onde  $P_c$  é a pressão crítica, em bar e  $\theta$  foi definido na Equação B.53.

#### **B.2.5 O Método de Chen-Dinivahi-Jeng (1993)**

$$\omega = \frac{0,3(0,2803 + 0,4789\theta)\log P_c}{(1-\theta)(0,9803 - 0,5211\theta)} - 1 \quad (\text{B.59})$$

Onde  $T_b$  é a temperatura normal de ebulição, em K;  $T_c$  é a temperatura crítica, em K;  $P_c$  é a pressão crítica, em atm;  $\theta$  foi definido na Equação B.53.

**APÊNDICE C - VALORES EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELOS MÉTODOS  
AVALIADOS DE TEMPERATURA NORMAL DE FUSÃO E  
TEMPERATURA NORMAL DE EBULIÇÃO**

Tabela C.1 - Valores experimentais de ésteres metílicos (KNOTHE; DUNN, 2009), valores preditos com os métodos avaliados e os desvios absolutos e relativo médio absoluto.

Componente	Temperatura Normal de Fusão [K]					Desvio Relativo Absoluto [%]				Desvio Absoluto			
	Exp	JB	CG	MG	LZ	JB	CG	MG	LZ	JB	CG	MG	LZ
ME-C8:0	235,72	233,02	226,27	214,42	225,70	1,15	4,01	9,04	4,25	1,00	9,45	21,30	10,03
ME-C9:0	238,16	244,29	236,18	222,84	233,07	2,57	0,83	6,43	2,14	6,13	1,98	15,32	5,09
ME-C10:0	259,67	255,56	245,21	230,80	240,44	1,58	5,57	11,12	7,40	4,11	14,46	28,87	19,23
ME-C11:0	260,98	266,83	253,50	238,35	247,82	2,24	2,86	8,67	5,04	5,85	7,48	22,63	13,16
ME-C12:0	277,45	278,10	261,18	245,54	255,19	0,23	5,86	11,50	8,02	0,65	16,27	31,91	22,26
ME-C13:0	278,32	289,37	268,32	252,39	262,57	3,97	3,59	9,32	5,66	11,05	10,00	25,93	15,76
ME-C14:0	291,24	300,64	274,99	258,94	269,94	3,23	5,58	11,09	7,31	9,40	16,25	32,30	21,30
ME-C14:1	220,89	295,56	264,78	264,63	310,65	33,80	19,87	19,80	40,63	74,67	43,89	43,74	89,76
ME-C15:0	291,62	311,91	281,26	265,21	277,31	6,96	3,55	9,06	4,91	20,29	10,36	26,41	14,31
ME-C15:1	239,05	306,83	271,68	270,66	318,02	28,35	13,65	13,22	33,03	67,78	32,63	31,61	78,97
ME-C16:0	301,63	323,18	287,17	271,23	284,69	7,14	4,80	10,08	5,62	21,55	14,46	30,40	16,94
ME-C16:1	270,16	318,10	278,15	276,46	325,39	17,75	2,96	2,33	20,44	47,94	7,99	6,30	55,23
ME-C17:0	301,73	334,45	292,75	277,00	292,06	10,84	2,98	8,19	3,20	32,72	8,98	24,73	9,67
ME-C17:1	257,13	329,37	284,23	282,04	332,77	28,09	10,54	9,69	29,42	72,24	27,10	24,91	75,64
ME-C18:0	310,81	345,72	298,04	282,56	299,44	11,23	4,11	9,09	3,66	34,91	12,77	28,25	11,37
ME-C18:1	252,94	340,64	289,97	287,42	340,14	34,67	14,64	13,63	34,47	87,70	37,03	34,48	87,20
ME-C18:1,OH	268,07	386,46	303,95	321,32	349,08	44,16	13,39	19,86	30,22	118,39	35,88	53,25	81,01
ME-C18:2	230,06	335,56	285,00	294,30	380,85	45,86	23,88	27,92	65,54	105,50	54,94	64,24	150,79
ME-C19:0	311,18	356,99	303,08	287,92	306,81	14,72	2,60	7,47	1,40	45,81	8,10	23,26	4,37
ME-C19:1	270,82	351,91	295,41	292,61	347,52	29,94	9,08	8,05	28,32	81,09	24,59	21,79	76,70
ME-C20:0	319,58	368,26	307,87	293,09	314,18	15,23	3,66	8,29	1,69	48,68	11,71	26,49	5,40
ME-C20:1	265,36	363,18	300,57	297,62	354,89	36,86	13,27	12,16	33,74	97,82	35,21	32,26	89,53
ME-C21:0	320,73	379,53	312,46	298,09	321,56	18,33	2,58	7,06	0,26	58,80	8,27	22,64	0,83
ME-C22:0	326,37	390,80	316,84	302,92	328,93	19,74	2,92	7,19	0,78	64,43	9,53	23,45	2,56
ME-C22:1	270,10	385,72	310,17	307,16	369,64	42,81	14,84	13,72	36,85	115,62	40,07	37,06	99,54
ME-C23:0	326,53	402,07	321,05	307,60	336,31	23,13	1,68	5,80	2,99	75,54	5,48	18,93	9,78
ME-C24:0	331,76	413,34	325,09	312,13	343,68	24,59	2,01	5,92	3,59	81,58	6,67	19,63	11,92
ME-C24:1	282,64	408,26	318,95	316,12	384,39	44,45	12,85	11,84	36,00	125,62	36,31	33,48	101,75

Tabela C.2 - Valores experimentais de ésteres etílicos (KNOTHE; DUNN, 2009), valores preditos com os métodos avaliados e os desvios absolutos e relativo médio absoluto.

Componente	Temperatura Normal de Fusão [K]					Desvio Relativo Absoluto [%]				Desvio Absoluto			
	Exp	JB	CG	MG	LZ	JB	CG	MG	LZ	JB	CG	MG	LZ
EE-C8:0	172,26	228,41	244,29	236,18	222,84	6,95	3,40	2,44	2,04	15,88	7,77	5,57	4,66
EE-C9:0	186,29	229,59	255,56	245,21	230,80	11,31	6,80	0,53	4,73	25,97	15,62	1,21	10,85
EE-C10:0	200,32	252,71	266,83	253,50	238,35	5,59	0,31	5,68	1,94	14,12	0,79	14,36	4,89
EE-C11:0	214,34	253,72	278,10	261,18	245,54	9,61	2,94	3,22	0,58	24,38	7,46	8,18	1,47
EE-C12:0	228,37	271,37	289,37	268,32	252,39	6,63	1,12	6,99	3,24	18,00	3,05	18,98	8,81
EE-C13:0	242,40	271,08	300,64	274,99	258,94	10,90	1,44	4,48	0,42	29,56	3,91	12,14	1,14
EE-C14:0	256,42	285,67	311,91	281,26	265,21	9,19	1,54	7,16	2,93	26,24	4,41	20,46	8,36
EE-C14:1	254,41	207,80	306,83	271,68	270,66	47,66	30,74	30,25	53,04	99,03	63,88	62,86	110,22
EE-C15:0	256,42	284,96	323,18	287,17	271,23	13,41	0,77	4,82	0,10	38,22	2,21	13,73	0,27
EE-C16:0	284,48	296,38	334,45	292,75	277,00	12,84	1,23	6,54	1,46	38,07	3,63	19,38	4,32
EE-C16:1	282,46	236,50	329,37	284,23	282,04	39,27	20,18	19,26	40,70	92,87	47,73	45,54	96,27
EE-C17:0	284,48	297,85	345,72	298,04	282,56	16,07	0,06	5,13	0,53	47,87	0,19	15,29	1,59
EE-C17:1	282,46	253,13	340,64	289,97	287,42	34,57	14,55	13,55	34,37	87,51	36,84	34,29	87,01
EE-C18:0	312,53	306,13	356,99	303,08	287,92	16,61	1,00	5,95	0,22	50,86	3,05	18,21	0,68
EE-C18:1	310,51	252,83	351,91	295,41	292,61	39,19	16,84	15,73	37,45	99,08	42,58	39,78	94,69
EE-C18:1,OH	326,51	255,99	397,73	308,71	325,46	55,37	20,59	27,14	39,25	141,74	52,72	69,47	100,47
EE-C18:2	308,50	216,43	346,83	290,70	299,25	60,25	34,31	38,27	79,37	130,40	74,27	82,82	171,79
EE-C18:3	306,48	211,44	341,75	285,76	305,61	61,63	35,15	44,54	102,86	130,31	74,32	94,17	217,49
EE-C19:0	312,53	308,43	368,26	307,87	293,09	19,40	0,18	4,97	1,87	59,83	0,56	15,34	5,75
EE-C19:1	310,51	265,64	363,18	300,57	297,62	36,72	13,15	12,04	33,60	97,54	34,93	31,98	89,25
EE-C20:0	340,58	314,48	379,53	312,46	298,09	20,68	0,64	5,21	2,25	65,05	2,02	16,39	7,08
EE-C20:1	338,56	264,35	374,45	305,48	302,47	41,65	15,56	14,42	37,04	110,10	41,13	38,12	97,91
EE-C21:0	354,61	316,81	390,80	316,84	302,92	23,35	0,01	4,38	3,83	73,99	0,03	13,89	12,12
EE-C22:0	368,64	321,79	402,07	321,05	307,60	24,95	0,23	4,41	4,51	80,28	0,74	14,19	14,52
EE-C22:1	366,62	262,61	396,99	314,66	311,71	51,17	19,82	18,70	43,56	134,38	52,05	49,10	114,40
EE-C23:0	382,66	324,37	413,34	325,09	312,13	27,43	0,22	3,77	5,95	88,97	0,72	12,24	19,31
EE-C23:1	380,65	286,72	408,26	318,95	316,12	42,39	11,24	10,25	34,06	121,54	32,23	29,40	97,67
EE-C24:0	396,69	329,07	424,61	328,98	316,53	29,03	0,03	3,81	6,68	95,54	0,09	12,54	21,98
EE-C24:1	394,67	274,36	419,53	323,07	320,40	52,91	17,76	16,78	42,79	145,17	48,71	46,04	117,40



Tabela C.3 - Valores experimentais de  $T_b$ , valores preditos com os métodos avaliados e os desvios absolutos e relativo médio absoluto para ésteres metílicos e etílicos.

Componente	Temperatura Normal de Ebulição [K]								Desvio Médio Relativo Absoluto [%]							Desvio Médio Absoluto						
	Exp	JB	CG	MP	SB	MG	CD	NAN	JB	CG	MP	SB	MG	CR	NL	JB	CG	MP	SB	MG	CR	NL
ME-C6:0	423,15 <sup>1</sup>	417,98	423,46	425,54	421,55	427,43	432,21	425,24	1,22	0,07	0,56	0,38	1,01	2,14	0,49	5,17	0,31	2,39	1,60	4,28	9,06	2,09
ME-C8:0	466,20 <sup>1</sup>	463,74	466,15	468,41	464,01	469,71	473,35	467,23	0,53	0,01	0,47	0,47	0,75	1,53	0,22	2,46	0,05	2,21	2,19	3,51	7,15	1,03
ME-C10:0	497,20 <sup>1</sup>	509,50	501,44	507,75	502,84	505,23	509,51	504,30	2,47	0,85	2,12	1,14	1,62	2,48	1,43	12,30	4,24	10,55	5,64	8,03	12,31	7,10
ME-C12:0	531,51 <sup>2</sup>	555,26	531,53	544,37	538,07	535,85	541,90	537,63	4,47	0,00	2,42	1,23	0,82	1,96	1,15	23,75	0,02	12,86	6,56	4,34	10,39	6,12
ME-C14:0	568,95 <sup>1</sup>	601,02	557,75	578,83	569,67	562,76	571,34	568,02	5,64	1,97	1,74	0,13	1,09	0,42	0,16	32,07	11,20	9,88	0,72	6,19	2,39	0,93
ME-C16:0	611,20 <sup>1</sup>	646,78	580,99	611,52	597,66	586,77	598,40	596,01	5,82	4,94	0,05	2,22	4,00	2,09	2,49	35,58	30,21	0,32	13,54	24,43	12,80	15,19
ME-C18:0	625,20 <sup>1</sup>	692,54	601,85	642,70	622,16	608,44	623,48	622,01	10,77	3,74	2,80	0,49	2,68	0,28	0,51	67,34	23,35	17,50	3,04	16,76	1,72	3,19
ME-C18:1	622,20 <sup>1</sup>	696,70	598,78	644,40	625,73	608,79	625,29	621,67	11,97	3,76	3,57	0,57	2,16	0,50	0,09	74,50	23,42	22,20	3,53	13,41	3,09	0,53
ME-C18:2	639,20 <sup>1</sup>	700,86	597,22	646,11	629,30	609,91	627,09	621,33	9,65	6,57	1,08	1,55	4,58	1,89	2,80	61,66	41,98	6,91	9,90	29,29	12,11	17,87
EE-C6:0	441,00 <sup>3</sup>	440,86	445,91	443,21	443,23	449,57	453,50	435,00	0,03	1,11	0,50	0,51	1,94	2,84	1,36	0,14	4,91	2,21	2,23	8,57	12,50	6,00
EE-C8:0	480,00 <sup>3</sup>	486,62	484,55	484,48	483,88	488,18	478,11	475,37	1,38	0,95	0,93	0,81	1,70	0,39	0,96	6,62	4,55	4,48	3,88	8,18	1,89	4,63
EE-C10:0	518,00 <sup>3</sup>	532,38	517,04	522,61	520,91	521,07	513,36	511,26	2,78	0,19	0,89	0,56	0,59	0,90	1,30	14,38	0,96	4,61	2,91	3,07	4,64	6,74
EE-C16:0	585,83 <sup>2</sup>	669,66	591,68	624,03	610,30	597,87	600,68	600,84	14,31	1,00	6,52	4,18	2,05	2,53	2,56	83,83	5,85	38,20	24,47	12,04	14,85	15,01
EE-C18:1	608,36 <sup>2</sup>	719,58	608,61	656,33	637,33	618,86	627,21	626,05	18,28	0,04	7,88	4,76	1,73	3,10	2,91	111,22	0,25	47,97	28,97	10,50	18,85	17,69
EE-C18:1,OH	620,92 <sup>2</sup>	811,32	631,76	702,66	670,04	643,18	656,73	659,72	30,66	1,75	13,16	7,91	3,59	5,77	6,25	190,40	10,84	81,74	49,12	22,26	35,81	38,80
EE-C18:2	595,92 <sup>2</sup>	723,74	607,12	658,00	640,91	619,93	628,97	625,72	21,45	1,88	10,42	7,55	4,03	5,55	5,00	127,82	11,20	62,08	44,99	24,01	33,05	29,80

<sup>1</sup>Graboski e McCormick (1998) / <sup>2</sup>Santander et al. (2012) / <sup>3</sup>Sanghvi e Yalkowsky (2006)

## APÊNDICE D - INFORMAÇÕES, PROPRIEDADES FÍSICAS E PARÂMETROS DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS PRESENTES NO BIDOIESEL

Tabela D.1 - Informações e constantes físicas de ésteres metílicos e etílicos.

N°	N° CAS	Nome IUPAC	Nome Usual	Formula	Acrônimo	SubClasse	MM [g/mol]	Tf [K]	Tb [K]	Tc [K]	Pc [K]	Vc [K]	$\omega$
1	106-70-7	Methyl Hexanoate	Methyl Caproate	C7H14O2	ME-C6:0	FAMES	130,18	206,49	423,15	613,70	27,73	455,90	0,4780
2	106-73-0	Methyl Heptanoate	Methyl Enanthate	C8H16O2	ME-C7:0	FAMES	144,21	227,85	445,91	634,96	25,19	512,50	0,5172
3	111-11-5	Methyl Octanoate	Methyl Caprylate	C9H18O2	ME-C8:0	FAMES	158,24	235,72	466,20	654,44	23,07	569,10	0,5558
4	1731-84-6	Methyl Nonanoate	Methyl Pelargonate	C10H20O2	ME-C9:0	FAMES	172,26	238,16	484,55	672,40	21,28	625,70	0,5938
5	110-42-9	Methyl Decanoate	Methyl Caprate	C11H22O2	ME-C10:0	FAMES	186,29	259,67	497,20	689,05	19,75	682,30	0,6305
6	1731-86-8	Methyl Undecanoate	Methyl n-undecanoate	C12H24O2	ME-C11:0	FAMES	200,32	260,98	517,04	704,56	18,42	738,90	0,6674
7	111-82-0	Methyl Dodecanoate	Methyl Laurate	C13H26O2	ME-C12:0	FAMES	214,34	277,45	531,51	719,06	17,26	795,50	0,7027
8	1731-88-0	Methyl Tridecanoate	Methyl n-tridecanoate	C14H28O2	ME-C13:0	FAMES	228,37	278,32	545,06	732,68	16,24	852,10	0,7368
9	124-10-7	Methyl Tetradecanoate	Methyl Myristate	C15H30O2	ME-C14:0	FAMES	242,40	291,24	568,95	745,50	15,33	908,70	0,7710
10	56219-06-8	Methyl cis-9-Tetradecenoate	Methyl Myristoleate	C15H28O2	ME-C14:1	FAMES	240,38	220,89	553,94	747,00	15,71	888,10	0,7242
11	7132-64-1	Methyl Pentadecanoate	Methyl n-pentadecanoate	C16H32O2	ME-C15:0	FAMES	256,42	291,62	569,70	757,62	14,52	965,30	0,8010
12	90176-52-6	Methyl cis-10-Pentadecenoate		C16H30O2	ME-C15:1	FAMES	254,41	239,05	566,11	759,03	14,86	944,70	0,7568
13	112-39-0	Methyl Hexadecanoate	Methyl Palmitate	C17H34O2	ME-C16:0	FAMES	270,45	301,63	611,20	769,09	13,79	1021,90	0,8341
14	100030-74-7	Methyl Hexadec-9-enoate	Methyl Palmitoleate	C17H32O2	ME-C16:1	FAMES	268,43	270,16	577,59	770,43	14,10	1001,30	0,7878
15	1731-92-6	Methyl Heptadecanoate	Methyl Magarate	C18H36O2	ME-C17:0	FAMES	284,48	301,73	591,68	779,98	13,13	1078,50	0,8585
16	77745-60-9	Methyl cis-10-Heptadecanoate	Methyl Heptadecenoate	C18H34O2	ME-C17:1	FAMES	282,46	257,13	588,46	781,26	13,41	1057,90	0,8172
17	112-61-8	Methyl Octadecanoate	Methyl Stearate	C19H38O2	ME-C18:0	FAMES	298,50	310,81	625,20	790,34	12,57	1135,10	0,8870
18	112-62-9	Methyl (Z)-Octadec-9-enoate	Methyl Oleate	C19H36O2	ME-C18:1	FAMES	296,49	252,94	622,20	791,56	12,78	1114,50	0,8475
19	41989-07-5	Methyl (Z)-12-Hydroxyoctadec-9-enoate	Methyl Ricinoleate	C19H36O2	ME-C18:1,OH	FAMES	312,49	268,07	623,01	813,70	12,63	1127,30	1,2662
20	112-63-0	Methyl (Z,Z)-Octadeca-9,12-dienoate	Methyl Linoleate	C19H34O2	ME-C18:2	FAMES	294,47	230,06	639,20	792,77	13,05	1093,90	0,8094
21	7361-80-0	Methyl (Z,Z,Z)-Octadeca-9,12,15-trienoate	Methyl Linolenate	C19H32O2	ME-C18:3	FAMES	292,46	211,18	595,65	793,98	13,32	1073,30	0,7639
22	73097-00-4	Methyl (Z,Z,Z,Z)-Octadeca-6,9,12,15-tetraenoate	Methyl Stearidonate	C19H30O2	ME-C18:4	FAMES	290,44	210,62	594,07	795,18	13,60	1052,70	0,7227
23	1731-94-8	Methyl Nonadecanoate		C20H40O2	ME-C19:0	FAMES	312,53	311,18	611,53	800,22	12,02	1191,70	0,9079
24	19788-74-0	Methyl 10-cis-nonadecenoate	Methyl nonadecenoate	C20H38O2	ME-C19:1	FAMES	310,51	270,82	608,61	801,39	12,25	1171,10	0,8704
25	29204-20-4	Methyl 10-cis,13-cis-nonadienoate		C20H36O2	ME-C19:2	FAMES	308,50	215,24	607,12	802,54	12,45	1150,50	0,8320
26	1120-28-1	Methyl Icosanoate	Methyl Arachidate	C21H42O2	ME-C20:0	FAMES	326,56	319,58	620,78	809,66	11,51	1248,30	0,9292

N°	N° CAS	Nome IUPAC	Nome Usual	Formula	Acronimo	SubClasse	MM [g/mol]	Tf [K]	Tb [K]	Tc [K]	Pc [K]	Vc [K]	ω
27	2390-09-2	Methyl cis-11-Eicosenoate	Methyl Eicosenoate	C21H40O2	ME-C20:1	FAMES	324,54	265,36	617,98	810,77	11,73	1227,70	0,8938
28	2463-02-7	Methyl cis-11,14-icosadienoate		C21H38O2	ME-C20:2	FAMES	322,53	218,59	616,57	811,88	11,95	1207,10	0,8573
29	14602-39-2	Methyl 5,8,11-Eicosatrienoate		C21H36O2	ME-C20:3	FAMES	320,51	218,08	615,14	812,98	12,18	1073,30	0,8199
30	2566-89-4	Methyl cis-5,8,11,14-eicosatetraenoate	Methyl Arachidonate	C21H34O2	ME-C20:4	FAMES	318,49	217,57	613,70	814,07	12,38	1165,90	0,7815
31	6064-90-0	Methyl Heneicosanoate	Methyl Henicosanoate	C22H44O2	ME-C21:0	FAMES	340,58	320,73	629,62	818,69	11,05	1304,90	0,9481
32	929-77-1	Methyl Docosanoate	Methyl Behenate	C23H46O2	ME-C22:0	FAMES	354,61	326,37	638,10	827,34	10,62	1361,50	0,9643
33	1120-34-9	Methyl (Z)-13-Docosenoate	Methyl Erucate	C23H44O2	ME-C22:1	FAMES	352,59	270,10	635,54	828,36	10,80	1340,90	0,9335
34	6112-47-3	Methyl cis-13,16-docosadienoate		C23H42O2	ME-C22:2	FAMES	350,58	224,85	634,23	829,38	10,99	1320,30	0,9014
35	2433-97-8	Methyl Tricosanoate		C24H48O2	ME-C23:0	FAMES	368,64	326,53	646,24	835,64	10,23	1418,10	0,9778
36	105305-00-8	Methyl cis-14-Tricosenoate		C24H46O2	ME-C23:1	FAMES	366,62	272,19	643,78	836,62	10,39	1397,50	0,9496
37	2442-49-1	Methyl Tetracosanoate	Methyl Lignocerate	C25H50O2	ME-C24:0	FAMES	382,66	331,76	654,07	843,62	9,86	1474,70	0,9885
38	2733-88-2	Methyl cis-15-Tetracosenoate	Methyl Nervonate	C25H48O2	ME-C24:1	FAMES	380,65	282,64	651,70	844,56	10,01	1454,10	0,9629
39	55373-89-2	Methyl Pentacosanoate		C26H52O2	ME-C25:0	FAMES	396,69	331,08	661,61	851,29	9,52	1531,30	0,9962
40	5802-82-4	Methyl Hexacosanoate	Methyl Cerotate	C27H54O2	ME-C26:0	FAMES	410,72	328,62	668,88	858,69	9,20	1587,90	1,0008
41	123-66-0	Ethyl Hexanoate	Ethyl Caproate	C8H16O2	EE-C6:0	FAEES	144,21	216,64	440,06	638,32	25,22	521,10	0,5165
42	106-30-9	Ethyl Heptanoate	Ethyl Enanthate	C9H18O2	EE-C7:0	FAEES	158,24	208,48	469,71	657,47	23,10	577,70	0,5563
43	106-32-1	Ethyl Octanoate	Ethyl Caprylate	C10H20O2	EE-C8:0	FAEES	172,26	228,40	480,20	675,16	21,31	634,30	0,5933
44	123-29-5	Ethyl Nonanoate	Ethyl Perlagronate	C11H22O2	EE-C9:0	FAEES	186,29	229,59	505,23	691,59	19,78	690,90	0,6315
45	110-38-3	Ethyl Decanoate	Ethyl Caprate	C12H24O2	EE-C10:0	FAEES	200,32	252,71	518,20	706,94	18,45	747,50	0,6675
46	627-90-7	Ethyl Undecanoate	Ethyl n-undecanoate	C13H26O2	EE-C11:0	FAEES	214,34	253,72	535,85	721,34	17,29	804,10	0,7032
47	106-33-2	Ethyl Dodecanoate	Ethyl Laurate	C14H28O2	EE-C12:0	FAEES	228,37	271,36	549,71	734,90	16,27	860,70	0,7374
48	28267-29-0	Ethyl Tridecanoate		C15H30O2	EE-C13:0	FAEES	242,40	271,08	562,76	747,71	15,36	917,30	0,7703
49	124-06-1	Ethyl Tetradecanoate	Ethyl Myristate	C16H32O2	EE-C14:0	FAEES	256,42	285,67	575,09	759,85	14,54	973,90	0,8016
50		Ethyl (9Z)-9-tetradecenoate	Ethyl Myristealidate	C16H30O2	EE-C14:1	FAEES	254,41	207,80	575,50	760,91	15,07	953,30	0,7579
51	106-70-7	Ethyl Pentadecanoate		C17H34O2	EE-C15:0	FAEES	270,45	284,96	586,77	771,39	13,81	1030,50	0,8313
52	106-73-0	Ethyl (4E)-4-Pentadecenoate	Ethyl Pentadecenoate	C17H32O2	EE-C15:1	FAEES	268,43	230,34	587,15	772,40	14,29	1009,90	0,7889
53	111-11-5	Ethyl Hexadecanoate	Ethyl Palmitate	C18H36O2	EE-C16:0	FAEES	284,48	296,38	585,83	782,38	13,15	1087,10	0,8578
54	1731-84-6	Ethyl Hexadec-9-enoate	Ethyl Palmitolate	C18H34O2	EE-C16:1	FAEES	282,46	236,50	598,23	783,34	13,58	1066,50	0,8184
55	110-42-9	Ethyl Heptadecanoate	Ethyl Magarate	C19H38O2	EE-C17:0	FAEES	298,50	297,85	608,44	792,88	12,55	1143,70	0,8850
56	1731-86-8	Ethyl cis-10-Heptadecanoate	Ethyl Heptadecenoate	C19H36O2	EE-C17:1	FAEES	296,49	253,13	608,79	793,80	12,94	1123,10	0,8459
57	111-82-0	Ethyl Octadecanoate	Ethyl Stearate	C20H40O2	EE-C18:0	FAEES	312,53	306,13	618,53	802,92	12,00	1200,30	0,9087

N°	N° CAS	Nome IUPAC	Nome Usual	Formula	Acrônimo	SubClasse	MM [g/mol]	Tf [K]	Tb [K]	Tc [K]	Pc [K]	Vc [K]	ω
58	1731-88-0	Ethyl (Z)-Octadec-9-enoate	Ethyl Oleate	C20H38O2	EE-C18:1	FAEES	310,51	252,83	608,36	803,80	12,36	1179,70	0,8703
59	124-10-7	Ethyl (Z)-12-Hydroxyoctadec-9-enoate	Ethyl Ricinoleate	C20H38O3	EE-C18:1,OH	FAEES	326,51	255,99	620,92	802,31	11,56	1192,50	1,1373
60	56219-06-8	Ethyl (Z,Z)-Octadeca-9,12-dienoate	Ethyl Linoleate	C20H36O2	EE-C18:2	FAEES	308,50	216,43	595,92	804,67	12,73	1159,10	0,8307
61	7132-64-1	Ethyl (Z,Z,Z)-Octadeca-9,12,15-trienoate	Ethyl Linolenate	C20H34O2	EE-C18:3	FAEES	306,48	211,44	621,00	805,55	13,13	1138,50	0,7945
62	90176-52-6	Ethyl (Z,Z,Z,Z)-Octadeca-6,9,12,15-tetraenoate	Ethyl Stearidonate	C20H32O2	EE-C18:4	FAEES	304,47	220,54	622,06	806,41	13,54	1117,90	0,7549
63	112-39-0	Ethyl Nonadecanoate		C21H42O2	EE-C19:0	FAEES	326,56	308,43	628,18	812,55	11,50	1256,90	0,9301
64	100030-74-7	Ethyl 10-cis-nonadecenoate		C21H40O2	EE-C19:1	FAEES	324,54	265,64	628,50	813,39	11,83	1236,30	0,8950
65	1731-92-6	Ethyl 10-cis,13-cis-nonadienoate		C21H38O2	EE-C19:2	FAEES	322,53	223,19	629,53	814,23	12,17	1215,70	0,8588
66	77745-60-9	Ethyl Icosanoate	Ethyl Arachidate	C22H44O2	EE-C20:0	FAEES	340,58	314,48	637,43	821,79	11,04	1313,50	0,9490
67	112-61-8	Ethyl cis-11-Eicosenoate	Ethyl Eicosenoate	C22H42O2	EE-C20:1	FAEES	338,57	264,35	637,74	822,60	11,34	1292,90	0,9161
68	112-62-9	Ethyl (Z)-14-Hydroxyoctadec-11-enoate		C22H38O3	EE-C20:1,OH	FAEES	354,57	271,53	660,18	838,88	10,29	1265,50	1,2103
69	41989-07-5	Ethyl (11Z,14E)-11,14-Icosadienoate		C22H40O2	EE-C20:2	FAEES	336,55	226,45	638,72	823,41	11,65	1272,30	0,8820
70	112-63-0			C22H38O2	EE-C20:3	FAEES	334,54	226,79	639,70	824,21	11,98	1251,70	0,8467
71	7361-80-0			C22H36O2	EE-C20:4	FAEES	332,52	227,14	640,68	825,01	12,33	1231,10	0,8103
72	73097-00-4	Ethyl Heneicosanoate		C23H46O2	EE-C21:0	FAEES	354,61	316,81	646,32	830,68	10,61	1370,10	0,9653
73	1731-94-8	Ethyl Docosanoate	Ethyl Behenate	C24H48O2	EE-C22:0	FAEES	368,64	321,79	654,86	839,24	10,22	1426,70	0,9788
74	19788-74-0	Ethyl (Z)-13-Docosonoate	Ethyl Erucate	C24H46O2	EE-C22:1	FAEES	366,62	262,61	655,14	839,99	10,47	1406,10	0,9509
75	29204-20-4			C24H44O2	EE-C22:2	FAEES	364,61	232,59	656,05	840,74	10,74	1385,50	0,9213
76	1120-28-1	Ethyl Tricosanoate		C25H50O2	EE-C23:0	FAEES	382,66	324,37	663,08	847,50	9,85	1483,30	0,9895
77	2390-09-2			C25H48O2	EE-C23:1	FAEES	380,65	286,72	663,35	848,22	10,09	1462,70	0,9642
78	2463-02-7	Ethyl Tetracosanoate	Ethyl Lignocerate	C26H52O2	EE-C24:0	FAEES	396,69	329,07	671,01	855,47	9,51	1539,90	0,9972
79	14602-39-2	Ethyl cis-15-Tetracosenoate	Ethyl Nervonate	C26H50O2	EE-C24:1	FAEES	394,67	274,36	671,28	856,17	9,73	1519,30	0,9747
80	2566-89-4			C26H48O2	EE-C24:2	FAEES	392,66	238,29	672,12	856,87	9,96	1498,70	0,9503
81	6064-90-0	Ethyl Pentacosanoate		C27H54O2	EE-C25:0	FAEES	410,72	326,73	678,67	863,18	9,19	1596,50	1,0020
82	929-77-1	Ethyl Hexacosanoate	Ethyl Cerotate	C28H56O2	EE-C26:0	FAEES	424,74	325,55	686,08	870,64	8,89	1653,10	1,0036

## APÊNDICE E - RESULTADOS DOS MODELOS PREDITIVOS AVALIADOS PARA A DENSIDADE

Tabela E.1 - Desvios relativos médios absolutos e desvios máximos obtidos com os métodos avaliados para dados de densidade à pressão ambiente para os ésteres presentes no banco de dados.

Rótulos de Linha	T <sub>mín</sub> [K]	T <sub>máx</sub> [K]	GCVOL original		GCVOL-OL-60		GCVOL-Pratas		Rackett-Soave	
			DMRA [%]	DesvMáx [%]	DMRA [%]	DesvMáx [%]	DMRA [%]	DesvMáx [%]	DMRA [%]	DesvMáx [%]
ME-C6:0	293,15	313,15	0,27	-0,17	1,69	1,83	0,23	0,29	0,62	0,68
ME-C7:0	293,15	313,15	0,43	-0,33	1,26	1,41	0,04	0,05	0,25	0,31
ME-C8:0	283,15	353,15	0,37	0,12	1,13	1,55	0,19	-0,08	0,11	0,13
ME-C9:0	293,15	313,15	0,62	-0,50	0,68	0,84	0,24	-0,24	0,27	-0,20
ME-C10:0	278,15	363,15	0,47	0,17	0,70	1,27	0,37	-0,29	0,50	-0,24
ME-C11:0	293,15	313,15	0,68	-0,58	0,32	0,47	0,36	-0,36	0,58	-0,49
ME-C12:0	283,15	353,15	0,54	-0,02	0,40	0,94	0,39	-0,34	0,72	-0,45
ME-C13:0	293,15	313,15	0,74	-0,64	0,16	0,20	0,46	-0,44	0,73	-0,63
ME-C14:0	293,15	393,15	0,61	-0,05	0,33	0,74	0,67	-0,39	1,13	-0,65
ME-C15:0	293,15	313,15	0,74	-0,64	0,17	0,03	0,49	-0,46	0,64	-0,53
ME-C16:0	303,15	393,15	0,34	0,03	0,32	0,66	0,54	-0,31	0,96	-0,42
ME-C16:1	278,15	363,15	0,84	-0,02	0,83	-0,62	1,35	-1,29	0,50	0,00
ME-C17:0	313,15	313,15	0,66	-0,66	0,13	-0,13	0,50	-0,50	0,47	-0,47
ME-C18:0	313,15	363,15	0,40	0,00	0,23	0,57	0,49	-0,42	0,86	-0,58
ME-C18:1	283,15	393,15	0,46	1,39	0,21	0,30	0,46	-0,38	0,48	0,89
ME-C18:2	278,15	393,15	1,02	2,67	0,25	0,41	0,21	-0,06	1,55	2,05
ME-C18:3	278,15	363,15	1,87	3,48	0,78	0,99	0,45	0,53	3,36	3,79
ME-C19:0	313,15	313,15	0,64	-0,64	0,21	-0,21	0,49	-0,49	0,28	-0,28
ME-C20:0	313,15	373,15	0,24	0,16	0,30	0,64	0,43	-0,41	0,26	0,03
ME-C20:1	278,15	373,15	0,52	1,23	0,30	0,48	0,26	-0,21	0,80	1,32
ME-C22:0	333,15	373,15	0,18	0,12	0,27	0,54	0,42	-0,41	0,41	0,60
ME-C22:1	278,15	363,15	0,41	0,72	0,30	0,17	0,46	-0,40	1,26	1,78
ME-C24:0	338,15	373,15	0,16	0,08	0,22	0,45	0,43	-0,42	1,23	1,40

Rótulos de Linha	Tmín [K]	Tmáx [K]	GCVOL original		GCVOL-OL-60		GCVOL-Pratas		Rackett-Soave	
			DMRA [%]	DesvMáx [%]	DMRA [%]	DesvMáx [%]	DMRA [%]	DesvMáx [%]	DMRA [%]	DesvMáx [%]
EE-C8:0	278,15	363,15	1,33	-0,82	0,24	0,41	1,26	-1,05	1,12	-0,68
EE-C10:0	283,15	353,15	1,31	-0,91	0,31	0,14	1,22	-1,11	1,42	-1,04
EE-C12:0	283,15	353,15	1,27	-0,85	0,45	0,03	1,19	-1,11	1,52	-1,12
EE-C14:0	283,15	393,15	1,15	-0,42	0,51	0,16	1,16	-1,07	1,44	-0,98
EE-C16:0	303,15	363,15	0,99	-0,62	0,41	-0,01	1,08	-1,05	1,15	-0,83
EE-C18:0	313,15	363,15	0,91	-0,62	0,41	-0,09	1,04	-1,02	0,71	-0,42
EE-C18:1	278,15	363,15	0,49	0,44	0,43	-0,14	0,79	-0,75	0,54	-0,01
EE-C18:2	278,15	363,15	0,69	1,61	0,14	0,06	0,44	-0,40	0,43	0,11
EE-C18:3	278,15	373,15	1,30	2,86	0,17	0,14	0,35	-0,24	0,61	-0,02
EE-C20:0	318,15	373,15	0,73	-0,43	0,31	0,02	0,94	-0,92	0,16	0,29
<b>Ésteres Metílicos</b>			<b>0,63</b>	<b>3,48</b>	<b>0,44</b>	<b>1,83</b>	<b>0,50</b>	<b>0,53</b>	<b>1,03</b>	<b>3,79</b>
<b>Ésteres Etílicos</b>			<b>1,12</b>	<b>2,86</b>	<b>0,34</b>	<b>1,10</b>	<b>0,99</b>	<b>1,67</b>	<b>1,03</b>	<b>2,09</b>
<b>Total Geral</b>			<b>0,83</b>	<b>3,48</b>	<b>0,40</b>	<b>1,83</b>	<b>0,70</b>	<b>0,53</b>	<b>1,03</b>	<b>3,79</b>

Tabela E.2 - Desvios relativos médios absolutos e desvios máximos obtidos com os métodos avaliados para dados de densidade à pressão ambiente para os biodieseis presentes no banco de dados.

NB	Identificação	Rackett-Soave		GCVOL-Original		GCVOL-OL-60		GCVOL-Pratas	
		DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx
1	Soybean	1,31	1,85	0,72	1,84	0,43	0,69	0,21	0,67
2	Rapeseed	1,30	1,81	0,70	1,78	0,50	0,89	0,24	0,40
3	Palm	0,79	2,10	0,68	1,83	0,79	2,03	0,40	1,41
4	Soybean+Rapeseed	1,40	1,87	0,72	1,73	0,49	0,88	0,11	0,36
5	Rapeseed+Palm	0,97	1,34	0,55	1,38	0,52	0,89	0,11	0,21
6	Soybean+Palm	0,95	1,43	0,53	1,36	0,42	0,77	0,09	0,19
7	Soybean+Rapeseed+Palm	1,10	1,57	0,58	1,46	0,46	0,79	0,07	0,25
8	Sunflower	1,44	1,87	0,83	1,87	0,47	0,69	0,07	0,11
9	GP	1,15	1,58	0,66	1,56	0,35	0,55	0,11	0,19
10	SoyA	1,15	1,49	0,61	1,38	0,43	0,70	0,04	0,07
11	Algae	0,81	0,81	0,66	0,66	0,46	0,46	0,53	0,53
12	Babaçu	0,36	0,36	0,53	0,53	0,08	0,08	0,18	0,18
13	Beef Tallow	0,32	0,32	0,72	0,72	0,44	0,44	0,50	0,50
14	Borage	1,73	1,73	0,32	0,32	0,23	0,23	0,33	0,33
15	Camelina Oil	2,03	2,03	0,20	0,20	0,13	0,13	0,22	0,22
16	Canola Oil	1,27	1,27	0,43	0,43	0,28	0,28	0,35	0,35
17	Castor	2,89	2,89	14,30	14,30	13,95	13,95	14,14	14,14
18	Choice white grasse	0,65	0,65	0,61	0,61	0,37	0,37	0,44	0,44
19	Coconut 1	8,09	8,09	9,13	9,13	8,36	8,36	8,70	8,70
20	Coconut 2	0,40	0,40	0,70	0,70	0,11	0,11	0,36	0,36
21	Coconut 3	0,40	0,40	0,72	0,72	0,13	0,13	0,38	0,38
22	Coffee	1,20	1,20	0,22	0,22	0,02	0,02	0,08	0,08
23	Corn	1,47	1,47	0,22	0,22	0,07	0,07	0,16	0,16
24	Evening Primrose	1,82	1,82	0,27	0,27	0,19	0,19	0,30	0,30
25	Hemp	1,88	1,88	0,27	0,27	0,20	0,20	0,31	0,31
26	Hepar high IV	0,49	0,49	0,81	0,81	0,57	0,57	0,64	0,64
27	Hepar low IV	0,47	0,47	0,61	0,61	0,33	0,33	0,39	0,39
28	Jatropha	0,89	0,89	0,67	0,67	0,49	0,49	0,57	0,57

NB	Identificação	Rackett-Soave		GCVOL-Original		GCVOL-OL-60		GCVOL-Pratas	
		DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx
29	Linseed	2,33	2,33	0,01	0,01	0,06	0,06	0,06	0,06
30	Moringa Oleifera	0,87	0,87	0,56	0,56	0,35	0,35	0,39	0,39
31	Neem	1,53	1,53	0,27	0,27	0,49	0,49	0,44	0,44
32	Palm	0,49	0,49	0,57	0,57	0,28	0,28	0,35	0,35
33	Perilla Seed	3,00	3,00	0,60	0,60	0,64	0,64	0,51	0,51
34	Poultry fat	1,01	1,01	0,40	0,40	0,18	0,18	0,26	0,26
35	Rice bran	1,59	1,59	0,04	0,04	0,21	0,21	0,14	0,14
36	Soybean	1,36	1,36	0,46	0,46	0,33	0,33	0,42	0,42
37	Sunflower	1,04	1,04	0,58	0,58	0,42	0,42	0,49	0,49
38	Used cooking Oil	1,90	1,90	3,69	3,69	3,54	3,54	3,63	3,63
39	Yellow Grease	1,24	1,24	0,29	0,29	0,11	0,11	0,19	0,19
40	Coconut	0,18	0,36	0,37	0,65	0,54	0,96	0,37	0,53
41	Colza	1,58	1,89	1,34	2,30	0,90	1,10	0,42	0,47
42	Soybean	1,52	1,85	1,26	2,30	0,64	0,80	0,18	0,23
43	Coconut+Colza (w1=0,0962)	1,28	1,62	1,02	2,04	0,42	0,58	0,06	0,14
44	Coconut+Colza (w1=0,1967)	1,13	1,49	0,91	1,85	0,29	0,43	0,19	0,31
45	Coconut+Colza (w1=0,2989)	0,94	1,33	0,79	1,64	0,18	0,26	0,36	0,50
46	Coconut+Colza (w1=0,3970)	0,79	1,22	0,69	1,45	0,11	0,26	0,49	0,67
47	Coconut+Colza (w1=0,4974)	0,64	1,08	0,61	1,28	0,14	0,39	0,63	0,82
48	Coconut+Colza (w1=0,5977)	0,45	0,92	0,55	1,05	0,31	0,53	0,80	1,02
49	Coconut+Colza (w1=0,6952)	0,39	0,85	0,49	0,86	0,42	0,60	0,91	1,19
50	Coconut+Colza (w1=0,8039)	0,35	0,68	0,48	0,88	0,61	0,75	1,10	1,40
51	Coconut+Colza (w1=0,9017)	0,35	0,60	0,49	1,02	0,76	0,89	1,25	1,58
52	Coconut+Soybean (w1=0,0983)	0,34	0,59	0,54	1,15	0,88	1,03	1,40	1,73
53	Coconut+Soybean (w1=0,1979)	0,37	0,71	0,50	0,90	0,44	0,70	1,00	1,33
54	Coconut+Soybean (w1=0,3060)	0,48	0,93	0,49	0,93	0,12	0,37	0,70	0,94
55	Coconut+Soybean (w1=0,4016)	0,74	1,13	0,56	1,21	0,31	0,46	0,37	0,54
56	Coconut+Soybean (w1=0,6002)	1,18	1,46	0,88	1,69	1,00	1,32	0,27	0,34
57	Coconut+Soybean (w1=0,8041)	1,53	1,77	1,31	2,22	1,67	2,26	0,87	0,99



NB	Identificação	Rackett-Soave		GCVOL-Original		GCVOL-OL-60		GCVOL-Pratas	
		DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx
58	Coconut+Soybean (w1=0,9057)	1,79	1,88	1,62	2,49	2,10	2,73	1,25	1,36
59	Babassu	0,56	0,88	0,60	1,16	1,17	1,60	0,33	0,39
60	Soybean	1,61	1,91	1,37	2,41	0,79	0,96	0,32	0,38
61	Cotton Seed	1,10	1,40	0,99	1,92	0,61	0,81	0,09	0,16
62	Cotton Seed+Babassu (w1=0,166)	0,70	1,02	0,67	1,24	1,09	1,42	0,30	0,39
63	Cotton Seed+Babassu (w1=0,196)	0,72	1,05	0,68	1,27	1,07	1,40	0,29	0,38
64	Cotton Seed+Babassu (w1=0,299)	0,80	1,13	0,73	1,39	1,02	1,35	0,27	0,34
65	Cotton Seed+Babassu (w1=0,490)	0,89	1,22	0,77	1,50	0,88	1,15	0,20	0,27
66	Cotton Seed+Babassu (w1=0,684)	1,00	1,31	0,87	1,64	0,79	1,03	0,17	0,26
67	Cotton Seed+Babassu (w1=0,805)	1,08	1,39	0,95	1,80	0,75	0,97	0,17	0,24
68	Cotton Seed+Babassu (w1=0,900)	1,09	1,43	0,97	1,86	0,68	0,87	0,13	0,19
69	Soybean+Babassu (w1=0,099)	0,67	1,03	0,66	1,26	1,12	1,51	0,31	0,41
70	Soybean+Babassu (w1=0,297)	0,95	1,29	0,84	1,54	1,07	1,40	0,34	0,41
71	Soybean+Babassu (w1=0,404)	1,07	1,39	0,92	1,68	1,04	1,33	0,34	0,42
72	Soybean+Babassu (w1=0,501)	1,20	1,53	1,02	1,81	1,02	1,27	0,36	0,44
73	Soybean+Babassu (w1=0,605)	1,32	1,63	1,11	1,91	0,99	1,23	0,37	0,46
74	Soybean+Babassu (w1=0,804)	1,51	1,82	1,27	2,18	0,92	1,11	0,37	0,44
75	Soybean+Babassu (w1=0,901)	2,62	6,42	2,36	7,37	1,91	6,12	1,41	5,45
76	Soy B	1,75	1,75	0,02	0,02	0,12	0,12	0,03	0,03
77	Sunflower	1,73	1,73	0,03	0,03	0,10	0,10	0,01	0,01
78	Rapessed	1,73	1,73	0,07	0,07	0,23	0,23	0,16	0,16
79	Palm	0,70	0,70	0,37	0,37	0,08	0,08	0,15	0,15
80	Fish	0,73	1,04	0,74	1,48	0,52	0,76	0,07	0,16
81	Sunflower	1,24	1,60	1,01	2,02	0,43	0,56	0,05	0,13
82	Palm	0,20	0,50	0,35	0,77	0,32	0,62	0,28	0,41
83	Jatropha Curcas	1,32	1,41	0,19	0,38	0,32	0,49	0,11	0,16
84	Rapeseed oil	1,33	1,78	0,84	1,90	0,47	1,10	0,07	0,47
85	Used cooking Oil	2,04	2,31	1,72	2,85	1,28	1,50	0,80	0,86
86	Canola	1,17	1,17	0,14	0,14	0,02	0,02	0,23	0,23

NB	Identificação	Rackett-Soave		GCVOL-Original		GCVOL-OL-60		GCVOL-Pratas	
		DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx
87	Linseed	2,39	2,39	0,40	0,40	0,30	0,30	0,02	0,02
88	Rapeseed	2,19	2,19	0,27	0,27	0,29	0,29	0,17	0,17
89	Sunflower	1,84	1,84	0,42	0,42	0,48	0,48	0,25	0,25
90	Jatropha	1,79	1,79	0,63	0,63	0,80	0,80	0,59	0,59
91	Palm	1,10	1,10	0,33	0,33	0,65	0,65	0,44	0,44
92	Soybean	2,20	2,20	0,80	0,80	0,87	0,87	0,64	0,64
93	Code 1	0,93	0,93	0,84	0,84	0,71	0,71	0,79	0,79
94	Code 2	0,02	0,02	1,38	1,38	1,17	1,17	1,23	1,23
95	Code 3	0,42	0,42	1,17	1,17	0,99	0,99	1,07	1,07
96	Code 4	0,58	0,58	1,11	1,11	0,95	0,95	1,02	1,02
97	Code 5	0,47	0,47	1,12	1,12	0,95	0,95	1,02	1,02
98	Code 6	0,76	0,76	0,98	0,98	0,83	0,83	0,91	0,91
99	Code 7	0,60	0,60	0,91	0,91	0,72	0,72	0,78	0,78
100	Code 8	0,54	0,54	1,05	1,05	0,88	0,88	0,95	0,95
101	Code 9	0,58	0,58	1,21	1,21	1,08	1,08	1,17	1,17
102	Code 10	0,69	0,69	1,01	1,01	0,86	0,86	0,93	0,93
103	Code 11	0,36	0,36	1,35	1,35	1,20	1,20	1,29	1,29
104	Code 12	0,67	0,67	0,59	0,59	0,35	0,35	0,41	0,41
105	Code 13	0,87	0,87	0,45	0,45	0,22	0,22	0,29	0,29
106	Code 14	0,52	0,52	0,61	0,61	0,35	0,35	0,41	0,41
107	Code 15	0,53	0,53	0,66	0,66	0,41	0,41	0,47	0,47
108	Code 16	0,52	0,52	0,62	0,62	0,36	0,36	0,43	0,43
109	Code 17	0,76	0,76	0,47	0,47	0,23	0,23	0,30	0,30
110	Code 18	0,52	0,52	0,51	0,51	0,23	0,23	0,29	0,29
111	Code 19	0,29	0,29	0,81	0,81	0,54	0,54	0,60	0,60
112	Code 20	0,90	0,90	0,26	0,26	0,00	0,00	0,06	0,06
113	Code 21	0,19	0,19	0,76	0,76	0,45	0,45	0,51	0,51
114	Jatropha Amostra1	1,42	1,42	0,11	0,11	0,29	0,29	0,14	0,14
115	Jatropha Amostra2	0,90	0,90	0,45	0,45	0,27	0,27	0,42	0,42

NB	Identificação	Rackett-Soave		GCVOL-Original		GCVOL-OL-60		GCVOL-Pratas	
		DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx
116	Soybean amostra comercial A	1,34	1,70	0,45	0,90	0,35	0,67	0,12	0,28
117	Soybean amostra comercial B	1,27	1,62	0,43	0,87	0,41	0,73	0,16	0,22
118	Palm	0,13	0,13	0,90	0,90	0,57	0,57	0,79	0,79
119	Jatropha	0,66	0,99	0,49	1,15	0,29	0,48	0,24	0,33
120	Soybean	1,59	1,87	1,39	2,40	0,87	1,04	0,39	0,46
121	Jatropha	1,32	1,41	0,19	0,38	0,32	0,49	0,11	0,16
122	Soybean	1,57	1,90	1,32	2,32	0,78	0,95	0,30	0,36
123	Soybean	1,53	1,84	1,28	2,29	0,74	0,90	0,25	0,28
124	Rapeseed	1,55	1,87	1,33	2,22	0,96	1,15	0,46	0,54
125	Canola	1,96	1,96	5,62	5,62	2,26	2,26	1,70	1,70
128	Frying oil Biodiesel	1,97	2,11	0,87	1,35	0,93	1,22	0,66	0,73
129	Palm FAME	0,19	0,46	0,32	0,68	0,30	0,58	0,29	0,36
130	Jatropha FAME	0,62	0,96	0,42	0,93	0,24	0,37	0,28	0,39
131	Palm	0,37	0,73	0,34	0,73	0,23	0,49	0,47	0,52
132	Soybean	0,24	0,51	0,58	1,34	0,24	0,38	0,21	0,28
133	Canola	0,20	0,45	0,57	1,30	0,35	0,59	0,09	0,16
134	Corn	0,26	0,58	0,58	1,32	0,22	0,36	0,29	0,40
135	Ricebran	0,19	0,36	0,60	1,43	0,36	0,65	0,09	0,18
141	Corn Oil	4,71	4,71	4,26	4,26	4,39	4,39	4,28	4,28
142	Crambe Oil	0,33	0,79	0,47	1,06	0,52	1,03	0,81	0,90
143	Fodder Radish Oil	0,52	0,98	0,49	1,13	0,58	1,04	0,94	1,04
144	Coconut oil	0,61	1,11	0,45	1,09	0,34	0,91	0,76	0,91
145	Macauba pulp oil	0,89	1,28	1,01	1,48	0,37	0,94	1,09	1,26
146	Crambe Oil Biodiesel	0,39	0,88	0,45	1,03	0,50	1,01	0,79	0,87
147	Fodder radish oil Biodiesel	0,31	0,69	0,46	1,06	0,53	0,99	0,87	0,98
148	Coconut oil Biodiesel	1,25	1,67	1,13	1,66	0,64	1,17	1,34	1,54
149	Macauba pulp Biodiesel	0,79	1,29	0,51	1,21	0,51	1,05	0,92	1,08
150	Palm FAEE	0,42	0,74	0,32	0,70	0,19	0,47	0,53	0,56
151	Jatropha FAEE	0,38	0,80	0,31	0,62	0,12	0,39	0,49	0,64

NB	Identificação	Rackett-Soave		GCVOL-Original		GCVOL-OL-60		GCVOL-Pratas	
		DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx	DMRA [%]	DesMáx
152	Castor	3,55	3,78	7,16	7,49	6,84	7,16	7,05	7,34
153	Soybean	1,26	1,57	0,48	1,09	0,26	0,43	0,19	0,30
154	Animal Fat	0,72	1,00	0,34	0,72	0,27	0,50	0,21	0,32
156	Mamona	0,15	0,28	9,20	10,30	9,45	9,97	9,88	10,14
157	Dendê	0,31	0,64	0,39	0,89	0,38	0,70	0,19	0,28
158	Sebo Bovino	0,22	0,48	0,55	1,24	0,55	1,01	1,06	1,14
159	Algodão	1,87	2,18	1,58	2,37	1,55	1,85	1,06	1,11
160	Soja	0,78	1,11	0,60	1,28	0,69	1,06	0,19	0,23
161	Gordura de Frango	0,56	0,98	0,45	1,19	0,42	0,84	0,09	0,15
162	Coco	0,46	0,70	0,65	1,22	1,44	1,97	0,59	0,63
163	Soja	0,48	0,86	0,49	1,09	0,14	0,52	0,53	0,62
<b>Biodieseis metílicos</b>		<b>0,95</b>	<b>8,09</b>	<b>0,89</b>	<b>14,30</b>	<b>0,77</b>	<b>13,95</b>	<b>0,55</b>	<b>14,14</b>
<b>Biodieseis etílicos</b>		<b>0,50</b>	<b>4,71</b>	<b>0,57</b>	<b>4,26</b>	<b>0,39</b>	<b>4,39</b>	<b>0,66</b>	<b>4,28</b>
<b>Todos</b>		<b>0,85</b>	<b>8,09</b>	<b>0,82</b>	<b>14,30</b>	<b>0,68</b>	<b>13,95</b>	<b>0,58</b>	<b>14,14</b>

## APÊNDICE F - RESULTADOS DOS MODELOS PREDITIVOS AVALIADOS PARA A VISCOSIDADE DE BIODIESEL

Tabela F.1 – Resultados dos três métodos avaliados para a viscosidade de biodiesel.

NB	Identificação	Ceriani			Carmo1F			Carmo2F		
		<i>DesvMín [%]</i>	<i>DesvMáx [%]</i>	<i>DMRA [ ]</i>	<i>DesvMín [%]</i>	<i>DesvMáx [%]</i>	<i>DMRA [%]</i>	<i>DesvMín [%]</i>	<i>DesvMáx [%]</i>	<i>DMRA [%]</i>
1	Soybean	10,36	37,48	18,95	0,01	23,44	6,56	0,29	23,50	6,85
2	Rapeseed	10,96	38,93	18,65	1,26	29,80	9,46	1,29	29,82	9,59
4	Soybean+Rapeseed	13,16	32,50	21,76	0,17	22,60	10,79	0,10	23,00	11,07
9	GP	0,33	6,33	3,27	8,01	14,29	10,87	7,50	14,30	10,60
10	SoyA	3,65	7,61	4,57	6,79	10,67	8,30	6,03	10,60	7,86
40	Coconut	0,13	1,42	0,51	5,02	14,61	9,97	0,55	2,56	1,54
41	Colza	15,73	21,18	17,16	5,89	7,85	6,74	6,07	7,87	6,84
42	Soybean	12,06	16,16	13,23	1,87	4,86	3,11	1,26	4,75	2,70
43	Coconut+Colza (w1=0,0962)	14,67	19,85	16,02	4,78	8,04	6,23	6,00	8,31	7,00
44	Coconut+Colza (w1=0,1967)	13,66	18,43	14,89	3,70	7,94	5,58	6,01	8,53	7,07
45	Coconut+Colza (w1=0,2989)	12,45	16,80	13,60	2,35	7,41	4,62	5,78	8,35	6,87
46	Coconut+Colza (w1=0,3970)	11,11	15,15	12,19	0,74	6,62	3,38	5,28	7,95	6,39
47	Coconut+Colza (w1=0,4974)	9,72	13,49	10,76	0,70	5,67	2,40	4,72	7,43	5,83
48	Coconut+Colza (w1=0,5977)	7,82	11,20	8,81	0,39	3,90	2,03	3,60	6,13	4,64
49	Coconut+Colza (w1=0,6952)	6,28	9,15	7,11	0,62	5,46	2,79	2,60	4,96	3,62
50	Coconut+Colza (w1=0,8039)	4,05	6,58	4,77	0,03	8,49	4,56	0,94	3,27	1,96
51	Coconut+Colza (w1=0,9017)	1,92	4,11	2,59	2,37	11,38	7,12	0,21	1,50	0,59
52	Coconut+Soybean (w1=0,0983)	22,42	28,91	26,18	42,10	56,48	47,94	39,66	55,86	46,34
53	Coconut+Soybean (w1=0,1979)	13,29	17,54	15,59	30,92	38,16	33,83	27,29	37,14	31,42
54	Coconut+Soybean (w1=0,3060)	6,55	9,85	8,23	22,39	25,86	23,87	17,89	24,43	20,66
55	Coconut+Soybean (w1=0,4016)	0,30	2,73	1,31	11,28	12,76	11,99	7,12	9,58	8,29
56	Coconut+Soybean (w1=0,6002)	14,12	18,44	15,33	1,61	9,45	5,22	8,35	11,61	9,77
57	Coconut+Soybean (w1=0,8041)	25,30	31,37	27,41	14,43	25,60	19,49	21,93	28,07	24,58
58	Coconut+Soybean (w1=0,9057)	30,27	37,05	32,76	20,07	32,41	25,66	27,81	34,98	30,91

NB	Identificação	Ceriani			Carmo1F			Carmo2F		
		DesvMín [%]	DesvMáx [%]	DMRA [ ]	DesvMín [%]	DesvMáx [%]	DMRA [%]	DesvMín [%]	DesvMáx [%]	DMRA [%]
59	Babassu	1,04	3,97	2,02	0,64	9,62	5,23	0,12	3,97	1,71
60	Soybean	12,70	16,73	13,90	0,15	2,76	1,25	0,36	2,66	1,20
61	Cotton Seed	3,84	6,88	5,03	6,82	9,26	7,89	5,55	8,98	7,06
62	Cotton Seed+Babassu (w1=0,166)	1,88	4,83	2,72	0,21	8,99	4,83	0,42	2,97	1,21
63	Cotton Seed+Babassu (w1=0,196)	1,92	4,92	2,83	0,04	8,75	4,75	0,31	2,70	1,05
64	Cotton Seed+Babassu (w1=0,299)	2,33	5,33	3,32	0,51	7,88	4,61	0,06	1,82	0,59
65	Cotton Seed+Babassu (w1=0,490)	3,03	6,07	3,99	1,82	7,40	4,84	0,11	1,71	1,03
66	Cotton Seed+Babassu (w1=0,684)	3,54	6,50	4,56	3,99	6,78	5,49	2,44	3,29	2,82
67	Cotton Seed+Babassu (w1=0,805)	3,85	6,87	4,95	5,53	6,51	6,03	3,39	4,75	4,08
68	Cotton Seed+Babassu (w1=0,900)	4,15	7,13	5,24	6,01	7,12	6,59	4,18	6,43	5,19
69	Soybean+Babassu (w1=0,099)	2,56	5,75	3,48	1,37	8,57	4,51	0,27	4,30	2,06
70	Soybean+Babassu (w1=0,297)	5,48	8,93	6,41	0,71	5,78	2,96	1,19	4,41	2,62
71	Soybean+Babassu (w1=0,404)	6,65	10,25	7,60	0,51	4,76	2,43	1,24	3,90	2,42
72	Soybean+Babassu (w1=0,501)	8,33	12,07	9,46	0,69	2,96	1,70	2,12	4,02	3,00
73	Soybean+Babassu (w1=0,605)	9,04	12,87	10,13	0,14	2,42	1,25	1,73	2,77	2,13
74	Soybean+Babassu (w1=0,804)	11,16	15,13	12,32	0,18	0,87	0,44	0,61	1,73	1,16
75	Soybean+Babassu (w1=0,901)	12,14	16,21	13,30	0,02	0,92	0,49	0,24	1,24	0,74
76	Soy B	0,82	4,76	2,88	10,36	21,33	14,81	9,80	21,35	14,51
77	Sunflower	2,43	8,55	5,04	8,42	15,65	11,69	8,04	15,65	11,49
78	Rapessed	5,44	11,46	7,53	1,17	4,46	2,55	2,07	4,53	3,30
79	Palm	4,23	11,61	6,65	2,03	10,03	5,39	3,64	10,36	6,47
80	Fish	5,64	10,40	6,94	0,64	3,18	1,64	0,03	1,64	0,66
81	Sunflower	4,89	8,12	5,97	8,36	12,96	10,18	7,86	12,88	9,88
120	Soybean	11,49	32,44	16,66	0,61	22,37	5,85	0,06	23,00	5,66
129	Palm FAME	4,32	16,28	10,17	2,94	13,14	8,38	4,02	14,53	9,35
130	Jatropha FAME	5,56	16,30	11,36	0,78	9,47	4,47	0,75	10,09	4,76
142	Crambe Oil	4,16	13,25	7,15	7,20	14,14	9,50	2,29	11,93	6,06
143	Fodder Radish Oil	7,43	13,71	9,84	0,08	5,23	2,40	0,20	4,08	1,82

NB	Identificação	Ceriani			Carmo1F			Carmo2F		
		DesvMín [%]	DesvMáx [%]	DMRA [ ]	DesvMín [%]	DesvMáx [%]	DMRA [%]	DesvMín [%]	DesvMáx [%]	DMRA [%]
144	Coconut oil	5,76	8,52	7,02	0,39	7,02	3,57	6,50	10,60	7,53
145	Macauba pulp oil	9,80	16,79	12,64	6,88	13,53	8,96	7,80	14,10	9,86
150	Palm FAEE	2,21	18,29	8,17	1,87	14,33	7,18	3,39	16,08	8,66
151	Jatropha FAEE	4,07	18,91	9,90	0,86	11,39	3,97	0,56	12,19	4,44
164	B1	4,57	12,42	6,74	0,13	4,38	1,83	0,16	4,42	2,00
165	SME	0,66	4,08	2,43	10,48	18,01	13,97	9,86	17,90	13,59
166	YGME	5,71	11,50	7,91	2,23	9,34	5,77	3,17	9,55	6,36
167	CCME	4,06	13,66	9,17	0,14	15,61	6,83	0,75	9,77	5,97
168	PME	2,71	13,85	7,26	1,27	11,98	5,79	0,59	12,36	6,17
169	CME	0,44	8,56	4,05	9,35	13,69	10,92	9,15	13,34	10,71
170	Coconut	9,64	9,64	9,64	2,16	2,16	2,16	6,66	6,66	6,66
171	Peanut	3,14	3,14	3,14	10,32	10,32	10,32	10,34	10,34	10,34
172	Soybean	0,44	0,44	0,44	13,03	13,03	13,03	12,90	12,90	12,90
173	Palm	3,13	3,13	3,13	3,60	3,60	3,60	4,65	4,65	4,65
174	Canola	0,21	0,21	0,21	12,84	12,84	12,84	12,77	12,77	12,77
175	Peanut	7,10	7,10	7,10	16,51	16,51	16,51	16,26	16,26	16,26
176	Rapessed	0,88	0,88	0,88	1,10	1,10	1,10	2,39	2,39	2,39
177	Canola	6,60	6,60	6,60	20,70	20,70	20,70	20,58	20,58	20,58
178	Coconut	0,71	0,71	0,71	11,29	11,29	11,29	1,98	1,98	1,98
179	Palm	3,73	3,73	3,73	3,97	3,97	3,97	2,86	2,86	2,86
180	Soybean	6,90	6,90	6,90	26,61	26,61	26,61	26,29	26,29	26,29
181	Coconut	0,37	20,88	11,27	0,01	25,84	8,19	0,32	16,80	8,35
182	Soybean	0,13	10,87	5,56	3,54	24,06	13,82	2,88	23,88	13,49
183	Vistive	0,06	11,43	6,17	3,64	21,85	11,59	3,05	21,69	11,31
184	Canola	0,54	17,76	8,90	0,01	12,61	3,98	0,00	12,50	3,91
185	Used Canola	1,92	18,53	10,62	0,01	11,47	3,58	0,02	11,29	3,50
186	Soybean	0,03	14,82	5,34	6,56	23,06	13,89	5,90	22,75	13,53
<b>Biodieseis metilicos</b>		<b>0,03</b>	<b>38,93</b>	<b>10,62</b>	<b>0,01</b>	<b>56,48</b>	<b>8,79</b>	<b>0,00</b>	<b>55,86</b>	<b>8,67</b>

NB	Identificação	Ceriani			Carmo1F			Carmo2F		
		<i>DesvMín [%]</i>	<i>DesvMáx [%]</i>	<i>DMRA [ ]</i>	<i>DesvMín [%]</i>	<i>DesvMáx [%]</i>	<i>DMRA [%]</i>	<i>DesvMín [%]</i>	<i>DesvMáx [%]</i>	<i>DMRA [%]</i>
	Biodieseis etílicos	2,21	18,91	9,13	0,08	14,33	5,95	0,20	16,08	6,39
	Todos	0,03%	38,93	10,50	0,01	56,48	8,56	0,00	55,86	8,49



## APÊNDICE G - MODELOS DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE

### G.1 Modelos Baseados no Conceito de Composição Local

Os modelos NRTL e UNIQUAC são baseados no conceito de composição local, o qual afirma que a composição de uma mistura não é uniforme ao longo do sistema (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1998). O equacionamento de ambos os modelos é dado a seguir.

#### G.1.1 O Modelo NRTL

O modelo NRTL (*Non-Random Two-Liquid*), proposto por Renon e Prausnitz (1968), considera que a concentração em volta de uma molécula é diferente da composição de todo o sistema. Isso ocorre devido às forças de interação molecular entre os componentes. O equacionamento do modelo é dado a seguir:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nc} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{j=1}^{nc} x_j G_{ji}} + \sum_{j=1}^{nc} \frac{x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^{nc} x_k G_{ki}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{nc} x_k \tau_{ki} G_{ki}}{\sum_{k=1}^{nc} x_k G_{ki}} \right) \quad (\text{G.1})$$

$$\tau_{ij} = \tau_{ij}^0 + \tau_{ij}^1 \cdot T \quad (\text{G.2})$$

$$\tau_{ji} = \tau_{ji}^0 + \tau_{ji}^1 \cdot T \quad (\text{G.3})$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\text{G.4})$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (\text{G.5})$$

Onde  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do componente “*i*”;  $\alpha_{ij}$ ,  $\alpha_{ji}$ ,  $\tau_{ji}^0$ ,  $\tau_{ji}^1$ ,  $\tau_{ij}^0$  e  $\tau_{ij}^1$  são os parâmetros independentes da temperatura de interação binária que são ajustados através de dados experimentais de equilíbrio de fases;  $T$  é a temperatura, em K, e  $x_i$  é a fração molar do componente “*i*” na mistura de  $nc$  componentes.

### G.1.2 O Modelo UNIQUAC

Abrams e Prausnitz (1975) desenvolveram o modelo UNIQUAC (*Universal QuasiChemical*), que é um modelo de coeficiente de atividade baseado na mecânica estatística, o qual considera a composição local como uma consequência dos diferentes tamanhos das moléculas e de seus estados de energia no sistema. O coeficiente de atividade é dividido em dois tipos de contribuições, uma combinatorial e outra residual. A primeira descreve as contribuições entrópicas, que são ligadas à composição, tamanho e forma efetiva das moléculas. A contribuição residual expressa as forças intermoleculares que afetam a entalpia da mistura. A equação do coeficiente de atividade para modelo UNIQUAC é dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nc} x_j l_j - q_i \ln \left( \sum_{j=1}^{nc} \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_{j=1}^{nc} \frac{\theta_j}{\sum_{k=1}^{nc} \theta_k \tau_{kj}} \quad (\text{G.6})$$

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (\text{G.7})$$

$$\tau_{ij} = \exp \left( \frac{-\Delta u_{ij}}{RT} \right) \equiv \exp \left( \frac{-a_{ij}}{RT} \right) \quad (\text{G.8})$$

$$\tau_{ji} = \exp \left( \frac{-\Delta u_{ji}}{RT} \right) \equiv \exp \left( \frac{-a_{ji}}{RT} \right) \quad (\text{G.9})$$

$$a_{ij} = a_{ij}^0 + a_{ij}^1 T \quad (\text{G.10})$$

$$a_{ji} = a_{ji}^0 + a_{ji}^1 T \quad (\text{G.11})$$

Onde  $r_j$  e  $q_j$  são a área e o volume de van der Waals para o componente “j”;  $\phi_i$  é a fração de área do componente “i” na mistura;  $\theta_i$  é a fração volumétrica do componente “i” na mistura;  $x_i$  é a fração molar do componente “i” na mistura;  $\tau_{ij}$  e  $\tau_{ji}$  são os parâmetros energéticos entre os componentes “i” e “j”, os quais podem ser ajustados através dos parâmetros  $a_{ij}^0$ ,  $a_{ij}^1$ ,  $a_{ji}^0$  e  $a_{ji}^1$ ; R é a constante dos gases e T é a temperatura, em K.

## G.2 Modelos Baseados no Conceito de Contribuição de Grupos

### G.2.1 O Modelo ASOG

O modelo ASOG (*Analytical Solution of Group*), desenvolvido por Derr e Deal (1969), apresenta o coeficiente de atividade dividido em duas partes, uma combinatorial e outra residual. O termo combinatorial ( $\ln \gamma_i^C$ ) é calculado através de uma equação similar à equação de Flory-Huggins. Consequentemente, apenas o tamanho da molécula é levado em consideração por esse termo. A parte residual do método ( $\ln \gamma_i^R$ ) é calculada através do modelo de Wilson (WILSON, 1964) substituindo as frações molares pelas frações dos grupos no sistema. Na Tabela G.1 são apresentados os grupos utilizados para a descrição dos sistemas estudado no Capítulo 5. O equacionamento do modelo ASOG é dado a seguir:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{G.12})$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (\text{G.13})$$

$$\phi_i = \frac{x_i v_i^{FH}}{\sum_{j=1}^{nc} x_j v_j^{FH}} \quad (\text{G.14})$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (\text{G.15})$$

$$\ln \Gamma_k = -\ln \sum_{l=1}^{ng} X_l a_{kl} + 1 - \frac{\sum_{l=1}^{ng} X_l a_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} X_m a_{lm}} \quad (\text{G.16})$$

$$X_l = \frac{\sum_{i=1}^{nc} x_i v_{li}}{\sum_{i=1}^{nc} \sum_{k=1}^{ng} x_i v_{ki}} \quad (\text{G.17})$$

$$\ln a_{ki} = m_{kl} + n_{kl} / T \quad (\text{G.18})$$

Onde  $v_i^{FH}$  é o número de átomos ( exceto hidrogênio) na molécula “ $i$ ”;  $\phi_i$  é a fração do grupo “ $i$ ” na mistura;  $x_j$  é a fração molar do componente “ $j$ ” na mistura;  $v_{ki}$  é o número de átomos (exceto hidrogênio) no grupo “ $k$ ” na molécula “ $i$ ”;  $\Gamma_k$  é o coeficiente de atividade do grupo “ $k$ ”;  $\Gamma_k^{(i)}$  é o coeficiente de atividade do grupo “ $k$ ” no estado padrão (componente “ $i$ ” puro);  $X_l$  é a fração do grupo  $l$  na solução líquida;  $a_{ki}$  é o parâmetro de interação binária entre os grupos “ $k$ ” e “ $l$ ” ( $a_{kl} \neq a_{lk}$ );  $m_{kl}$  e  $n_{kl}$  são parâmetros característicos dos grupos  $k$  e  $l$ , independentes da temperatura;  $T$  é a temperatura, em K.

Tabela G.1 – Parâmetros utilizado do modelo ASOG

i	j	$m_{ij}$	$m_{ji}$	$n_{ij}$	$n_{ji}$
CH <sub>2</sub>	COO	-15,2623	-0,3699	515,0	162,6
CH <sub>2</sub>	C=C	1,3296	-1,5240	-995,0	713,8
CH <sub>2</sub>	OH	-41,2503	4,7125	7686,4	-3060,0
COO	C=C	-3,4011	-5,8807	1159,1	-9,0
COO	OH	-0,0296	0,0583	2,6	-455,3
C=C	OH	-0,1595	10,5763	-248,2	-4545,3

### G.2.2 O Método UNIFAC

O método UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975) também apresenta uma parte combinatorial e outra residual no cálculo do coeficiente de atividade de um componente na solução líquida. O termo combinatorial leva em consideração o tamanho e as diferentes formas das moléculas. O termo residual usa a contribuição de grupos no termo residual do modelo UNIQUAC. Todos os parâmetros utilizados neste trabalho para o modelo UNIFAC estão presentes nas Tabelas G.2 e G.3. A seguir, são dadas as equações do modelo.

$$\ln \gamma_i^C = \left( \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \right) - \frac{z}{2} q_i \left[ \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (\text{G.19})$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j^{nc} x_j r_j} \quad (\text{G.20})$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j^{nc} x_j q_j} \quad (\text{G.21})$$

$$r_i = \sum_{k=1}^{ng} v_k^{(i)} R_k \quad (\text{G.22})$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{ng} v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{G.23})$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \sum_{k=1}^{ng} \theta_m \psi_{mk} - \sum_{m=1}^{ng} \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_{p=1}^{ng} \theta_p \psi_{pm}} \right] \quad (\text{G.24})$$

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \quad (\text{G.25})$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^{ng} Q_n X_n} \quad (\text{G.26})$$

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^{nc} v_m^{(i)} x_j}{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{n=1}^{ng} v_n^{(i)} x_j} \quad (\text{G.27})$$

Onde  $v_m^{(i)}$  é a quantidade de vezes que o grupo “m” aparece na molécula “j”;  $x_j$  é a composição do componente “j” na mistura;  $R_k$  e  $Q_k$  são a área e o volume de van der Waals, respectivamente, do grupo  $k$ ;  $X_m$  é a fração do grupo  $m$  na mistura;  $a_{nm}$  é o parâmetro de interação binária entre os grupos “n” e “m”.

### G.2.3 O Método UNIFAC-LLE

O modelo UNIFAC-LLE foi desenvolvido por Magnussen (1981). O equacionamento é o mesmo dado na seção anterior. No entanto, apenas dados de equilíbrio líquido-líquido foram utilizados para gerar os parâmetros de interação binária dos grupos do método UNIFAC. Os valores de  $R_k$  e  $Q_k$  são os mesmos do método UNIFAC (Tabela G.2). Os valores dos parâmetros de interação binária utilizados estão na Tabela G.3.

Tabela G.2 – Parâmetros estruturais de Van der Waals usados neste trabalho para os métodos UNIFAC e UNIFAC-LLE.

Grupo	$R_k$	$Q_k$
CH <sub>3</sub>	0,9011	0,848
CH <sub>2</sub>	0,6744	0,540
CH	0,4469	0,228
CH=CH	1,1167	0,867
CH <sub>3</sub> COO	1,9031	1,728
OH	1,000	1,200

Tabela G.3 – Parâmetros binários utilizados neste trabalho para os métodos UNIFAC e UNIFAC-LLE.

i	j	UNIFAC		UNIFAC-LLE	
		$a_{ij}$	$a_{ji}$	$a_{ij}$	$a_{ji}$
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>3</sub>	CH	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>3</sub>	CH=CH	-200,0	2520,0	74,540	292,30
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COO	232,10	114,80	972,40	-320,10
CH <sub>3</sub>	OH	986,50	156,40	644,60	328,20
CH <sub>2</sub>	CH	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>2</sub>	CH=CH	-200,0	2520,0	74,540	292,30
CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COO	232,10	114,80	972,40	-320,10
CH <sub>2</sub>	OH	986,50	156,40	644,60	328,20
CH	CH=CH	-200,0	2520,0	74,540	292,30
CH	CH <sub>3</sub> COO	232,10	114,80	972,40	-320,10
CH	OH	986,50	156,40	644,60	328,20
CH=CH	CH <sub>3</sub> COO	37,850	132,10	-577,50	485,60
CH=CH	OH	693,90	8694,0	724,40	470,70
CH <sub>3</sub> COO	OH	245,40	101,10	180,60	195,60

#### G.2.4 O Método UNIFAC-Dortmund

Weidlich e Gmehling (1987) propuseram modificações no método UNIFAC. A primeira modificação foi no termo combinatorial (Equação G.18) e a segunda modificação foi no termo dependente da temperatura na parte residual do método (Equação G.23).

$$\phi_i = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j^{nc} x_j r_j^{3/4}} \quad (\text{G.26})$$

$$\psi_{nm} = \exp \left[ \frac{(-a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2)}{T} \right] \quad (\text{G.27})$$

Onde  $a_{nm}$ ,  $b_{nm}$  e  $c_{nm}$  são parâmetros de interação binária.

Os parâmetros do método UNIFAC-Dortmund utilizados neste trabalho estão disponíveis nas Tabelas G.4 e G.5.

Tabela G.4 – Parâmetros estruturais de Van der Waals usados neste trabalho para o método UNIFAC-Dortmund.

Grupo	$R_k$	$Q_k$
CH <sub>3</sub>	0,6325	1,0608
CH <sub>2</sub>	0,6325	0,7081
CH	0,6325	0,3554
CH <sub>3</sub> COO	1,2700	1,6286
CH <sub>2</sub> COO	1,2700	1,4228
CH=CH	1,2832	1,2489
OH (primary)	1,2302	0,8927
OH (secondary)	1,0603	0,8663

Tabela G.5 – Parâmetros binários utilizados neste trabalho para o método UNIFAC-Dortmund.

Grupos		$a_{ij}/K$	$a_{ji}/K$	$b_{ij}$	$b_{ji}$	$c_{ij}$	$c_{ji}$
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CH <sub>3</sub>	CH	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COO	98,656	632,22	1,9290	4,000	0,000	0,31330E-2
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> COO	98,656	632,22	1,9290	4,000	0,000	0,31330E-2
CH <sub>3</sub>	CH=CH	189,66	-95,418	-0,27230	-0,61710E-1	0,000	0,000
CH <sub>3</sub>	OH <sub>P</sub>	2777,0	1606,0	-4,6740	-4,7460	0,1551E-2	0,91810E-2
CH <sub>3</sub>	OH <sub>S</sub>	2777,0	1606,0	-4,6740	-4,7460	0,1551E-2	0,91810E-2
CH <sub>2</sub>	CH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COO	98,656	632,22	1,9290	4,000	0,000	0,31330E-2
CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> COO	98,656	632,22	1,9290	4,000	0,000	0,31330E-2
CH <sub>2</sub>	CH=CH	189,66	-95,418	-0,27230	-0,61710E-1	0,000	0,000
CH <sub>2</sub>	OH <sub>P</sub>	2777,0	1606,0	-4,6740	-4,7460	0,1551E-2	0,91810E-2
CH <sub>2</sub>	OH <sub>S</sub>	2777,0	1606,0	-4,6740	-4,7460	0,1551E-2	0,91810E-2
CH	CH <sub>3</sub> COO	98,656	632,22	1,9290	4,000	0,000	0,31330E-2
CH	CH <sub>2</sub> COO	98,656	632,22	1,9290	4,000	0,000	0,31330E-2
CH	CH=CH	189,66	-95,418	-0,27230	-0,61710E-1	0,000	0,000
CH	OH <sub>P</sub>	2777,0	1606,0	-4,6740	-4,7460	0,1551E-2	0,91810E-2
CH	OH <sub>S</sub>	2777,0	1606,0	-4,6740	-4,7460	0,1551E-2	0,91810E-2
CH <sub>3</sub> COO	CH <sub>2</sub> COO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CH <sub>3</sub> COO	CH=CH	-582,82	980,74	1,6732	-2,4224	0,000	0,000
CH <sub>3</sub> COO	OH <sub>P</sub>	310,40	973,80	1,5380	-5,6330	-0,48850E-2	0,76900E-2
CH <sub>3</sub> COO	OH <sub>S</sub>	310,40	973,80	1,5380	-5,6330	-0,48850E-2	0,76900E-2
CH <sub>2</sub> COO	CH=CH	-582,82	980,74	1,6732	-2,4224	0,000	0,000
CH <sub>2</sub> COO	OH <sub>P</sub>	310,40	973,80	1,5380	-5,6330	-0,48850E-2	0,76900E-2
CH <sub>2</sub> COO	OH <sub>S</sub>	310,40	973,80	1,5380	-5,6330	-0,48850E-2	0,76900E-2
CH=CH	OH <sub>P</sub>	2649,0	1566,0	-6,5080	-5,8090	0,48220E-2	0,51970E-2
CH=CH	OH <sub>S</sub>	2649,0	1566,0	-6,5080	-5,8090	0,48220E-2	0,51970E-2

---

OH <sub>P</sub>	OH <sub>S</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
-----------------	-----------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------



## APÊNDICE H - RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE

Tabela H.1 – *RMSD* para os sistemas de biodiesel + glicerol + metanol.

NS	Ref.	Sistema	<i>RMSD</i> [%]						
			T [K]	NRTL	UNIQUAC	ASOG	UNIFAC	UNIFAC (LLE)	UNIFAC (Dortmund)
1	(FRANÇA et al., 2009)	biodiesel de mamona + glicerol + metanol	298,15	19,09	17,12	2,65	3,03	4,35	1,18
2	(ROSTAMI et al., 2012)	biodiesel de soja + glicerol + metanol	293,20	3,66	1,57	0,44	3,27	2,84	0,91
3	(ROSTAMI et al., 2012)	biodiesel de soja + glicerol + metanol	303,20	5,24	3,94	1,09	3,75	3,28	1,39
4	(ROSTAMI et al., 2012)	biodiesel de soja + glicerol + metanol	313,20	4,26	3,52	0,92	3,42	2,92	0,90
5	(ROSTAMI et al., 2012)	biodiesel de palma + glicerol + metanol	293,20	4,48	2,09	3,94	4,52	3,46	0,90
6	(ROSTAMI et al., 2012)	biodiesel de palma + glicerol + metanol	303,20	5,59	4,06	2,91	4,72	3,56	1,14
7	(ROSTAMI et al., 2012)	biodiesel de palma + glicerol + metanol	313,20	2,95	2,14	3,56	3,83	2,70	0,66
8	(CSERNICA; HSU, 2011)	biodiesel comercial + glicerol + metanol	293,15	5,38	3,58	1,97	5,62	4,73	1,34
9	(ZHOU; LU; LIANG, 2006)	biodiesel de <i>J. C.</i> + glicerol + metanol	298,15	16,28	13,77	5,35	9,65	9,16	6,51
10	(ZHOU; LU; LIANG, 2006)	biodiesel de <i>J. C.</i> + glicerol + metanol	308,15	14,57	12,74	5,12	9,90	9,50	6,07
11	(ZHOU; LU; LIANG, 2006)	biodiesel de <i>J. C.</i> + glicerol + metanol	318,15	16,32	15,53	5,74	9,94	9,38	6,33
12	(ZHOU; LU; LIANG, 2006)	biodiesel de <i>J. C.</i> + glicerol + metanol	328,15	21,84	21,75	8,44	11,94	11,28	8,43
13	(NEGI et al., 2006)	metil oleato + glicerol + metanol	333,15	0,97	0,85	1,05	2,77	1,24	3,59
14	(NEGI et al., 2006)	metil oleato + glicerol + metanol	408,15	1,14	0,62	0,66	1,26	0,96	1,21
15	(ANDREATTA et al., 2008)	metil oleato + glicerol + metanol	313,15	1,07	1,36	2,06	4,72	3,57	2,01
16	(ANDREATTA et al., 2008)	metil oleato + glicerol + metanol	333,15	1,18	1,36	3,69	7,37	6,06	2,39
17	ANDREATTA et al., 2008)	metil oleato + glicerol + metanol	353,15	0,64	0,66	0,92	2,94	1,44	3,87
18	ANDREATTA et al., 2008)	metil oleato + glicerol + metanol	373,15	0,64	0,35	0,65	1,64	0,40	3,57
19	ANDREATTA et al., 2008)	metil oleato + glicerol + metanol	393,15	0,62	0,45	1,29	1,22	0,47	3,03
<b>Global</b>				<b>9,10</b>	<b>8,23</b>	<b>3,68</b>	<b>6,21</b>	<b>5,67</b>	<b>3,56</b>

Tabela H.2 – *RMSD* para os sistemas de biodiesel + glicerol + etanol.

NS	Ref.	Sistema	<i>RMSD</i> [%]				
			T [K]	ASOG	UNIFAC	UNIFAC (LLE)	UNIFAC (Dortmund)
1	(MACHADO et al., 2012)	biodiesel de soja + glicerol + etanol	298,15	6,93	9,22	7,95	5,30
2	(MACHADO et al., 2012)	biodiesel de soja + glicerol + etanol	303,15	9,05	12,59	11,38	7,81
3	(MESQUITA et al., 2012)	biodiesel de algodão + glicerol + etanol	293,15	9,14	10,49	9,22	7,31
4	(MESQUITA et al., 2012)	biodiesel de algodão + glicerol + etanol	313,15	7,67	9,97	8,64	5,70
5	(MESQUITA et al., 2012)	biodiesel de algodão + glicerol + etanol	333,15	6,35	9,43	8,09	4,47
6	(LIU et al., 2008)	biodiesel de soja + glicerol + etanol	300,15	6,98	9,85	8,75	5,99
7	(LIU et al., 2008)	biodiesel de soja + glicerol + etanol	323,15	5,82	8,99	7,85	4,38
8	(LIU et al., 2008)	biodiesel de soja + glicerol + etanol	343,15	4,33	8,79	7,78	3,48
9	(MESQUITA et al., 2011a)	biodiesel de soja + glicerol + etanol	293,15	7,00	8,73	7,87	5,99
10	(MESQUITA et al., 2011)	biodiesel de soja + glicerol + etanol	323,15	4,00	5,87	5,15	3,52
11	(MESQUITA et al., 2011)	biodiesel de girassol + glicerol + etanol	298,15	7,83	9,08	7,90	6,12
12	(MESQUITA et al., 2011)	biodiesel de girassol + glicerol + etanol	313,15	6,03	7,50	6,40	4,42
13	(MACHADO et al., 2011)	biodiesel de mamona + glicerol + etanol	298,20	6,83	7,87	8,66	4,75
14	(MACHADO et al., 2011)	biodiesel de mamona + glicerol + etanol	333,20	6,33	7,77	8,31	4,48
15	(OLIVEIRA et al., 2011)	biodiesel de canola + glicerol + etanol	303,15	3,83	5,98	4,93	2,61
<b>Global</b>				<b>6,63</b>	<b>8,81</b>	<b>7,98</b>	<b>5,17</b>