



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

VICTOR MOREL NOGUEIRA

**ESTUDO DA DENSIDADE, VISCOSIDADE E VELOCIDADE DO SOM DE
SISTEMAS CONTENDO BIODIESEL, DIESEL E ÓLEO VEGETAL.**

**FORTALEZA
2016**

VICTOR MOREL NOGUEIRA

**ESTUDO DA DENSIDADE, VISCOSIDADE E VELOCIDADE DO SOM DE
SISTEMAS CONTENDO BIODIESEL, DIESEL E ÓLEO VEGETAL.**

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana e Dra. Rívia Saraiva de Santiago Aguiar.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

N716e Nogueira, Victor Morel.

Estudo da densidade, viscosidade e velocidade do som de sistemas contendo biodiesel, diesel e óleo vegetal. / Victor Morel Nogueira. – 2016.

82 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2016.

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

Coorientação: Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar.

1. Velocidade do Som. 2. Densidade. 3. Viscosidade. 4. Biodiesel. I. Título.

CDD 660

VICTOR MOREL NOGUEIRA

ESTUDO DA DENSIDADE, VISCOSIDADE E VELOCIDADE DO SOM DE SISTEMAS
CONTENDO BIODIESEL, DIESEL E ÓLEO VEGETAL.

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana e Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar.

Aprovado em ____/____/_____.

BANCA EXAMINADORA

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

Profª. Drª. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar (Co-orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profª. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo
Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

Profª. Drª. Izabelly Larissa Lucena
Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

Aos meus pais, Propercio e Eveline, meus irmãos, Caio e Beatriz, minha esposa, Lara, e minha filha Maria Teresa, por todo amor, carinho e atenção.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Propercio e Eveline, e aos meus irmãos, Caio e Beatriz, pelo apoio dado durante toda a minha vida. Os bons exemplos que eu sempre tive em casa, a atenção e o cuidado que sempre me foram oferecidos, foram fundamentais para a minha formação pessoal e profissional.

À minha esposa, Lara, pelo carinho e atenção nos momentos que eu mais precisei. Muito obrigado pela paciência nos momentos mais difíceis e pela alegria nos bons momentos. Obrigado principalmente pelo apoio quando eu me senti inseguro frente às grandes mudanças que ocorreram nas nossas vidas durante esse ano.

À minha filha, Maria Teresa, que, mesmo sem saber ainda, me deu forças para eu finalizar o meu trabalho. Obrigado por mudar a minha vida completamente. A sua chegada alegrou a vida de todos ao nosso redor, em especial a minha.

Aos meus outros familiares, que sempre acreditaram em mim e me passaram confiança para seguir firme. Em especial, agradeço às minhas avós Maria Lucia e Maria Tereza pelo carinho e amor dado durante toda minha vida.

Ao meu orientador, Hosiberto Batista, que, mesmo à distância, foi extremamente solícito e atencioso. Muito obrigado pelos “puxões de orelha”, pela cobrança, pelos concelhos, pelo direcionamento e, principalmente, pela paciência.

À minha co-orientadora, Rilvia Saraiva, que foi extremamente compreensiva e atenciosa. A sua presença foi fundamental para me acalmar, me orientar e me incentivar a concluir o meu trabalho.

Aos membros e colegas do Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada (GPTA) pela ajuda direta e indireta na realização deste trabalho. Todos, de alguma forma, foram importantes para a realização deste trabalho. Em especial, queria agradecer aos amigos Natan e Fred, pela contribuição no meu trabalho e pela disponibilidade e paciência em me ensinar.

A todos que participaram direta e indiretamente da minha vida durante os dois anos de andamento desse mestrado, deixo o meu muito obrigado!

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível. ”

(Charles Chaplin)

RESUMO

A escassez de combustíveis fósseis, bem como os impactos ambientais causados pelos mesmos, e.g., como o efeito estufa e as alterações climáticas globais, reforçam a atenção sobre o uso de fontes de energias alternativas essencial. Nesse contexto, o biodiesel apresenta-se como uma excelente alternativa para a substituição do diesel derivado do petróleo por apresentar algumas propriedades interessantes como ser não-tóxico, biodegradável, melhor lubrificante, completamente miscível com o diesel e por poder ser usado nos motores diesel convencionais sem grandes alterações nos mesmos. A utilização do biodiesel vem crescendo em vários países. O Brasil encontra-se entre os três principais produtores de biodiesel do mundo, principalmente devido à grande variedade de condições climáticas, condições de solo e biodiversidade, tornando o ambiente propício à produção de oleaginosas que são utilizadas para a produção do biodiesel. Hoje, o óleo diesel comercializado no país possui 7% (v/v) de biodiesel em sua composição. Nesse contexto, a determinação de propriedades volumétricas e de transporte, como a densidade e a viscosidade, são importantes para diversas aplicações industriais, como o projeto de equipamentos e controle de processos. Do mesmo modo, a velocidade do som revela-se uma importante propriedade que afeta diretamente as características de injeção de combustível no motor e quantidade de emissões de NOx. Além disso, essa propriedade relaciona-se matematicamente com outras propriedades termodinâmicas, como a compressibilidade isentrópica e isotérmica (k_s , k_T), a capacidade calorífica isobárica e isovolumétrica (c_p , c_v), o coeficiente de Joule-Thompson (η_{JT}), o coeficiente de expansão térmica (α_p) e o módulo de Bulk (β). Esse trabalho apresenta valores experimentais de densidade, viscosidade e velocidade do som de sistemas binários contendo óleo vegetal, biodiesel e diesel. A velocidade do som e a densidade mostraram comportamento polinomial de segunda ordem com a fração molar e linear com a temperatura e a viscosidade revelou comportamento exponencial com o inverso da temperatura e linear com a fração mássica. Além disso, foram analisados alguns métodos preditivos para se estimar as três propriedades supramencionadas. Complementar a essa análise, a compressibilidade isentrópica (k_s) e o modulo de Bulk (β) foram derivados dos valores experimentais de densidade e velocidade do som.

Palavras-chave: Densidade, Viscosidade, Velocidade do Som, Biodiesel de Soja, Biodiesel de Linhaça, Biodiesel de Milho.

ABSTRACT

The scarcity of fossil fuels and the increase of environmental problems, such as greenhouse effect and the global climate change, reinforce the attention to alternative energy sources. In this context, biodiesel shows an excellent alternative for the replacement of petroleum diesel due to some interesting properties, such as non-toxicity, biodegradability, better lubricant, complete miscibility in petroleum diesel and good usage in a diesel engine with no significant modifications in the engine. Brazil is among the top three world producers of biodiesel, mainly due to the wide variety of climatic conditions, soil conditions and biodiversity, making the environment conducive to the production of oil that are used for the production of biodiesel. Today, the diesel fuel sold in the country has 7% (v / v) of biodiesel in its composition. In this context, the accurate determination of physical and chemical properties such as density (ρ) and dynamic viscosity (μ) is important to the design of diesel engines and to the design and operation of biodiesel plants. In the same way, the speed of sound (u) is one important acoustic property that affects directly the fuel injection characteristics and the amount of NOx emissions. Furthermore, this property also permits the estimation of other thermodynamics properties such as isentropic/isothermal compressibilities (k_s, k_T), isobaric/isocoric heat capacity (c_p, c_v), Joule-Thompson coefficient (Π_{JT}), isobaric thermal expansion coefficient (α_p) and bulk modulus (β). This work presents experimental data of density, viscosity and speed of sound of binary systems containing oil, biodiesel and petroleum diesel. Speed of sound and density data were adjusted according to an equation showing a curvilinear behavior with mole fraction and a linear behavior with temperature and viscosity data were adjusted to an equation with temperature (T) and mass fraction (w) as independent variables with an exponential dependence of the inverse of temperature and proportional dependence with mass fraction. In addition, some predictive methods for estimating the three properties listed above were analyzed. Furthermore, the isentropic compressibility (k_s), the bulk modulus (β) and the isobaric expansivity were derived from the experimental data for density and speed of sound.

Keywords: Density, Viscosity, Speed of Sound, Soybean Biodiesel, Linseed Biodiesel, Corn Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição das principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil	15
Figura 2 – Obtenção de combustíveis líquidos a partir de ácidos graxos e triglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento de óleos e gorduras; (ii) craqueamento de ácidos graxos; (iii) transesterificação de óleos ou gorduras e (iv) esterificação de ácidos graxos	20
Figura 3 – Percentual de mudanças nas emissões de NOx, materiais particulados, CO e HC relacionados ao uso do biodiesel em relação ao diesel derivado do petróleo em motores diesel	25
Figura 4 – Efeito da temperatura e fração molar na densidade (ρ) das misturas (a) biodiesel de linhaça (1) + diesel (2); (b) óleo de linhaça (1) + biodiesel de linhaça (2); (c) óleo de linhaça (1) + diesel (2); com a temperatura variando entre 293,15 e 333,15 K em passos de 10K	44
Figura 5 – Efeito da temperatura e fração molar na densidade (ρ) das misturas (a) biodiesel de milho (1) + diesel (2); (b) óleo de milho (1) + biodiesel de milho (2); (c) óleo de milho (1) + diesel (2); com a temperatura variando entre 293,15 e 373,15 em passos de 20K	45
Figura 6 – Efeito da temperatura e da fração molar na densidade das misturas binárias de: (a) biodiesel de soja metílico (1) + diesel (2); (b) biodiesel de soja etílico (1) + diesel (2); com a temperatura variando entre 293,15 e 343,15 K em passos de 10 K	46
Figura 7 – Efeito da temperatura e fração molar na viscosidade dinâmica (μ) das misturas (a) biodiesel de linhaça (1) + diesel (2); (b) óleo de linhaça (1) + biodiesel de linhaça (2); (c) óleo de linhaça (1) + diesel (2); com a temperatura variando entre 293,15 em passos de 10K	47
Figura 8 – Efeito da temperatura e fração molar na viscosidade dinâmica (μ) das misturas (a) biodiesel de milho (1) + diesel (2); (b) óleo de milho (1) + biodiesel de milho (2); (c) óleo de milho (1) + diesel (2); com a temperatura variando entre 293,15 e 373,15 em passos de 20K	48

Figura 9 – Efeito da temperatura e fração molar na velocidade do som das misturas de: a) biodiesel de linhaça (1) + diesel (2); (b) óleo de linhaça (1) + biodiesel de linhaça (2); (c) óleo de linhaça (1) + diesel (2); com a temperatura variando entre 293,15 e 333,15 K em passos de 10K	49
Figura 10 – Efeito da temperatura e da fração molar na velocidade do som das misturas binárias de (a) biodiesel de soja metílico (1) + diesel (2); (b) biodiesel de soja etílico (1) + diesel (2); com a temperatura variando entre 293,15 e 343,15 K em passos de 10 K	50
Figura 11 – Efeito da fração molar no volume em excesso (VE) para as misturas de (a) biodiesel de soja metílico (1) + diesel (2); (b) biodiesel de soja etílico (1) + diesel (2). (■) 293.15 K; (●) 303.15 K; (▲) 313.15 K; (▼) 323.15 K; (◀) 333.15 K; (►) 343.15 K	60
Figura 12 – Desvios de velocidade do som (Δu) para as misturas de (a) biodiesel de soja metílico (1) + diesel (2); (b) biodiesel de soja etílico (1) + diesel (2). (■) 293.15 K; (●) 303.15 K; (▲) 313.15 K; (▼) 323.15 K; (◀) 333.15 K; (►) 343.15 K	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Revisão da literatura para trabalhos científicos que estudam a velocidade do som de FAMEs, FAEEs e biodieseis	27
Tabela 2	– Especificação dos materiais	35
Tabela 3	– Perfil (FAME e FAEE) do biodiesel de linhaça, biodiesel de milho e biodiesel de soja	36
Tabela 4	– Perfil (hidrocarbonetos) do diesel	37
Tabela 5	– Especificações DSA 5000M	38
Tabela 6	– Valores experimentais de densidade, viscosidade dinâmica e velocidade do som dos componentes puros para diferentes temperaturas	41
Tabela 7	– Constantes de regressão da densidade, velocidade do som, compressibilidade isentrópica e módulo de Bulk	52
Tabela 8	– Constantes de regressão da viscosidade	53
Tabela 9	– EA e EAM para a predição da densidade do diesel e dos biodieseis de linhaça e milho	54
Tabela 10	– EA e EAM para a predição da densidade dos biodieseis de soja metílico e etílico	55
Tabela 11	– EA e EAM para a predição da densidade das misturas de biodiesel de linhaça + diesel e biodiesel de milho + diesel	56
Tabela 12	– EA e EAM para a predição da densidade das misturas de biodiesel de soja metílico + diesel e biodiesel de soja etílico + diesel	57
Tabela 13	– EA e EAM para a predição da viscosidade dos componentes pseudo-puros do sistema de linhaça e diesel	58
Tabela 14	– EA e EAM para a predição da viscosidade dos componentes pseudo-puros do sistema milho	58
Tabela 15	– EA e EAM para a predição da velocidade do som dos biodieseis de soja metílico e etílico	59

Tabela 16 – EA e EAM para a predição da velocidade do som do diesel e do biodiesel de linhaça	59
Tabela 17 – Constantes de regressão para o volume molar 4zem excesso e para o desvio de velocidade do som	62
Tabela A1 – Dados experimentais de viscosidade, densidade e velocidade do som do sistema binário (w_1 biodiesel de linhaça + $(1 - w_1)$ diesel) com a temperatura variando entre 293,15 e 333,15 K em passos de 10K	70
Tabela A2 – Dados experimentais de viscosidade, densidade e velocidade do som do sistema binário (w_1 óleo vegetal de linhaça + $(1 - w_1)$ biodiesel de linhaça) com a temperatura variando entre 293,15 e 333,15 K em passos de 10K	71
Tabela A3 – Dados experimentais de viscosidade, densidade e velocidade do som do sistema binário (w_1 óleo vegetal de linhaça + $(1 - w_1)$ diesel) com a temperatura variando entre 293,15 e 333,15 K em passos de 10K	72
Tabela A4 – Dados experimentais de viscosidade e densidade do sistema binário (w_1 biodiesel de milho + $(1 - w_1)$ diesel) com a temperatura variando entre 293,15 e 373,15 K em passos de 20K	73
Tabela A5 – Dados experimentais de viscosidade e densidade do sistema binário (w_1 óleo vegetal de milho + $(1 - w_1)$ biodiesel de milho) com a temperatura variando entre 293,15 e 373,15 K em passos de 20K	74
Tabela A6 – Dados experimentais de viscosidade e densidade do sistema binário (w_1 óleo vegetal de milho + $(1 - w_1)$ diesel) com a temperatura variando entre 293,15 e 373,15 K em passos de 20K	75
Tabela A7 – Densidade e velocidade do som do sistema binário (w_1 biodiesel de soja metílico + $(1 - w_1)$ diesel) com a temperatura variando entre 293,15 e 343,15 K em passos de 10 K	76
Tabela A8 – Densidade e velocidade do som do sistema binário (w_1 biodiesel de soja etílico + $(1 - w_1)$ diesel) com a temperatura variando entre 293,15 e 343,15 K em passos de 10 K	77

Tabela B1 – Parâmetros utilizados para o método de contribuição de grupos GCVOL-OL-60	78
Tabela B2 – Parâmetros utilizados para o método de contribuição de grupos de Sastri & Rao	79
Tabela B3 – Parâmetros (1a ordem) utilizados no método de contribuição de grupos de Constantinou & Gani, utilizados para o cálculo de Tb	79
Tabela B4 – Parâmetros utilizados no método de contribuição de grupos de Ceriani et al (2008), com parâmetros revisados por Ceriani, Gonçalves e Coutinho (2011)	79
Tabela C1 – Valores de volume em excesso (VE) e desvios de velocidade do som (Δu) para as misturas binárias (w_1 biodiesel de soja metílico + $(1 - w_1)$ diesel) com a temperatura variando entre 293,15 e 343,15 K em passos de 10K	80
Tabela C2 – Valores de volume em excesso (VE) e desvios de velocidade do som (Δu) para as misturas binárias (w_1 biodiesel de soja etílico + $(1 - w_1)$ diesel) com a temperatura variando entre 293,15 e 343,15 K em passos de 10K	81

LISTA DE SÍMBOLOS

m	Massa
x₁	Fração molar do componente 1
w₁	Fração mássica do componente 1
P	Pressão
T	Temperatura
V	Volume
u	Velocidade do som
ρ	Densidade
μ	Viscosidade Dinâmica
K_s	Compressibilidade isentrópica
K_T	Compressibilidade isotérmica
c_p	Capacidade calorífica isobárica
c_v	Capacidade calorífica isovolumétrica
η_{JT}	Coeficiente de Joule-Thoumpson
α_p	Coeficiente de expansão térmica
β	Módulo de Bulk
P_{vp}	Pressão de vapor

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	Biodiesel	18
2.2	Diesel	20
2.3	Propriedades termodinâmicas	21
2.3.1	<i>Densidade</i>	21
2.3.2	<i>Viscosidade</i>	22
2.3.3	<i>Velocidade do Som</i>	23
2.3.3.1	<i>Módulo de Bulk e compressibilidade isentrópica.....</i>	23
2.3.4	<i>Revisão da literatura – Dados de densidade, viscosidade e velocidade do som</i>	25
2.4	Propriedades em excesso.....	28
2.5	Modelagem termodinâmica – Métodos preditivos	28
2.5.1	<i>Predição da densidade</i>	28
2.5.2	<i>Predição da viscosidade</i>	30
2.5.3	<i>Predição da velocidade do som</i>	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	Reagentes.....	35
3.2	Equipamentos.....	37
3.2.1	<i>Viscodensímetro</i>	37
3.2.2	<i>Densímetro</i>	38
3.3	Procedimento operacional.....	39
3.3.1	<i>Preparo e homogeneização das misturas</i>	39
3.3.2	<i>Medidas de densidade e viscosidade</i>	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1	Propriedades termodinâmicas – Sistemas puros.....	40
4.2	Propriedades termodinâmicas – Sistemas binários	43
4.3	Régressão de dados.....	51
4.3.1	<i>Métodos preditivos – Densidade</i>	53
4.3.2	<i>Métodos preditivos - Viscosidade</i>	57
4.3.3	<i>Métodos preditivos - Velocidade do som</i>	58
4.3.4	<i>Propriedades em excesso</i>	59

5	CONCLUSÃO	63
	REFERÊNCIAS	65
	APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS – SISTEMAS BINÁRIOS ...	70
	APÊNDICE B – PARÂMETROS	78
	APÊNDICE C – PROPRIEDADES EM ESCESSO	80

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

A escassez de combustíveis fósseis, bem como os impactos ambientais causados pelos mesmos, e.g., como o efeito estufa e as alterações climáticas globais, torna o uso de fontes de energias alternativas essencial. Nesse contexto, o biodiesel apresenta-se como uma excelente alternativa para a substituição do diesel derivado do petróleo. O biodiesel apresenta diversas características que revelam vantagens em relação aos combustíveis derivados do petróleo, como: alto número de cetano, maior ponto de fulgor, menor emissão de partículas (HC, CO e CO₂), caráter não tóxico e biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis. (KNOTHE et al., 2006). Além disso, o biodiesel é completamente miscível com o diesel convencional, é melhor lubrificante e a sua utilização não requer alterações significativas no motor diesel convencional (PULLEN; SAEED, 2014).

O uso do biodiesel em misturas com o diesel vem aumentando em vários países. De acordo com o Boletim nº 92 do Departamento de Combustíveis Renováveis do Ministério de Minas¹, o Brasil encontra-se entre os três principais produtores de biodiesel do mundo. Em 2014, os Estados Unidos foram o maior produtor de biodiesel (4,7 milhões de m³). Na sequência, vêm Brasil e Alemanha, com semelhantes 3,4 milhões de m³, seguidos de Indonésia, Argentina, França, Tailândia e China. De acordo com o mesmo relatório, a produção regional no Brasil, em maio de 2015, apresentou a seguinte distribuição: 43,6 % Centro-Oeste, 40,3 % Sul, 8,9 % Sudeste, 5,2 % Nordeste e 2,1 % Norte.

O óleo diesel B, é o diesel adicionado de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente. Sua nomenclatura varia com o teor de biodiesel na mistura, assim, por exemplo, B5, B7 e B20, representam um conteúdo de biodiesel na mistura de 5, 7 e 20 %, respectivamente. Em maio de 2014 foi adotada a Medida Provisória nº 647, que estabeleceu o aumento do percentual obrigatório de biodiesel no diesel de 5 % para 6 % em primeiro de julho e para 7% em primeiro de novembro do mesmo ano. A Lei nº 13.033 de 24 de setembro de 2014², ratificou essa medida provisória e hoje todo o óleo diesel comercializado no Brasil conta

¹ MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. *Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis*. Brasília, DF, 2015.

² BRASIL. Congresso Nacional. Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras

com 7 % v/v de biodiesel em sua composição. Devido a grande variedade em termos de condições climáticas, biodiversidade e condições do solo, o Brasil tem potencial para produção de diversas oleaginosas que são usadas para a produção de biodiesel como soja, mamona, babaçu, algodão, dendê, girassol e canola (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007). Além disso, matérias-primas de origem animal como o sebo bovino e gordura suína também podem ser usadas para esse fim.

O óleo vegetal de soja revela-se a principal matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel no Brasil. De acordo com um estudo feito pela ABIOVE, Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais, em parceria com a ANP, a soja, atualmente, representa 78 % da matéria-prima utilizada para esse fim, como mostrado na figura a seguir:

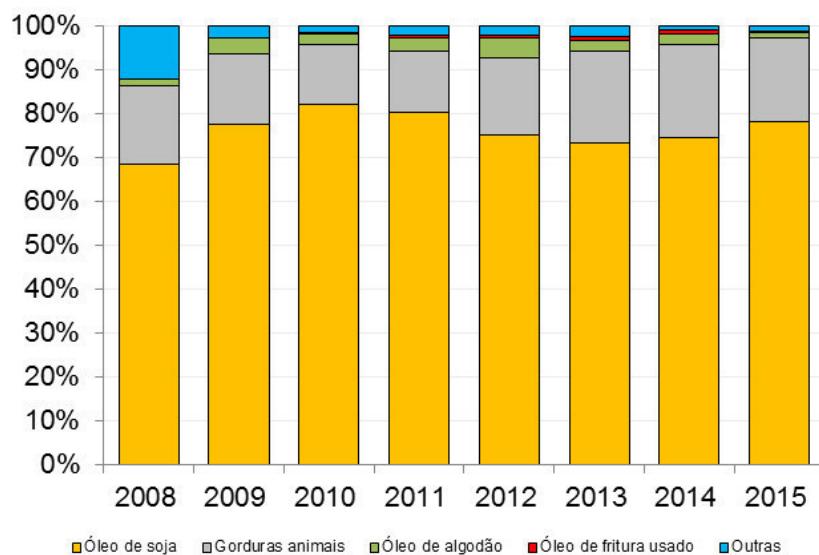


Figura 1: Distribuição das principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil

Fonte/Elaboração: ANP/ABIOVE – Coordenadoria de Economia e Estatística. (Dados disponíveis até agosto de 2015).

Embora o biodiesel de soja já esteja bem consolidado no mercado brasileiro, vários pesquisadores têm avaliado a disponibilidade do uso de biodiesel feito a partir de outras matérias-primas. A linhaça tem sido citada como uma nova fonte de biodiesel, principalmente devido à alta porcentagem de óleo que pode ser extraída da semente. De acordo com Dixit, Kanakraj e Rehman (2012), a linhaça pode apresentar entre 33 e 47% de conteúdo de óleo na sua semente. Nabi e Hoque (2008) afirmam que tal oleaginosa mostra-se como uma ótima

alternativa para países como a Índia, pois este país possui ótimas condições climáticas e de solo para o cultivo do mesmo e não o utilizam como alimento – na Índia, a linhaça é utilizada para a fabricação de fibra têxtil.

Geralmente, o óleo vegetal cru é responsável por cerca de 80% do custo do processo produtivo do biodiesel e, por isso, é muito importante encontrar a matéria-prima apropriada de acordo com a condição nacional (FIORESE et al., 2011). O milho, por exemplo, tem seu cultivo muito favorecido pelas condições climáticas dos Estados Unidos. O país possui uma região especializada no cultivo do milho, chamada Cinturão do milho. Devido à grande disponibilidade, o milho, apesar de disputar espaço com a indústria alimentícia, é utilizado para outros fins nos Estados Unidos, como o setor energético. Os Estados Unidos é responsável por cerca de um terço da produção mundial de etanol, produzindo este combustível a partir do milho (LEITE; LEAL, 2007).

A determinação acurada de propriedades volumétricas e de transporte como a densidade (ρ) e a viscosidade dinâmica (μ) revela-se essencial para diversas aplicações industriais, tais como o projeto de equipamentos e o controle de processos.

Outra propriedade importante de ser determinada é a velocidade do som (u). Tal propriedade é fundamental por se relacionar matematicamente com outras propriedades termodinâmicas. A velocidade do som relaciona-se, por exemplo, com a compressibilidade isentrópica e isotérmica (k_s, k_T), com a capacidade calorífica isobárica e isovolumétrica (c_p, c_v) com o coeficiente de Joule-Thompson (η_{JT}), com o coeficiente de expansão térmica (α_p) e com o módulo de Bulk (β) (GARDAS; COUTINHO, 2008).

Esse trabalho concentra-se no estudo de propriedades termodinâmicas e de transporte de sistemas binários contendo biodiesel + diesel, óleo vegetal + diesel e óleo vegetal + biodiesel. Os óleos vegetais e biodiesel utilizados foram os de linhaça, milho e soja. Densidade, viscosidade e velocidade do som foram determinadas para esses sistemas com as frações volumétricas dos componentes variando entre 0,1 e 0,9.

1.2 Objetivo Geral

Determinar a densidade, viscosidade e velocidade do som de misturas de biodiesel + diesel, óleo vegetal + biodiesel e óleo vegetal + diesel de diferentes oleaginosas.

1.2.1 Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar modelos preditivos para a densidade, viscosidade e velocidade do som;
- ✓ Determinar propriedades termodinâmicas, como a compressibilidade isentrópica e o módulo de Bulk, derivadas a partir dos valores experimentais da velocidade do som;
- ✓ Estudar o comportamento de algumas misturas através do volume em excesso e desvios de velocidade do som.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biodiesel

A escassez dos combustíveis fósseis bem como a crescente preocupação com as alterações climáticas causadas pelas emissões de gases tóxicos decorrentes do seu uso, motivam diversos estudos que buscam fontes alternativas de energia. Nesse sentido, o biodiesel vem se destacando como a principal alternativa para substituição, mesmo que parcial, do diesel derivado do petróleo (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007). Entre as principais vantagens do seu uso, destacam-se a biodegradabilidade, não toxicidade, excelente lubricidade, alto ponto de fulgor (o que aumenta a segurança de armazenamento) e a possibilidade do seu uso nos motores diesel convencionais, não sendo necessárias adaptações significativas nos mesmos. Além disso, ele é completamente miscível com o diesel sendo possível a mistura desses dois combustíveis em qualquer proporção (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

Além da redução da dependência do diesel e do efeito positivo sobre o meio ambiente, a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira favorece a economia local, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e consumo. Em contrapartida, alguns países e organismos internacionais argumentam que a crise mundial dos alimentos foi agravada pelo deslocamento das áreas tradicionalmente utilizadas para o cultivo de alimentos para a produção de insumos destinados à indústria dos biocombustíveis (SUAREZ et al., 2009).

A utilização do biodiesel à base de óleos vegetais comestíveis ocasiona em um aumento no preço da matéria-prima e na competição entre alimentos e combustíveis. Entretanto, alguns estudos apontam para matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel como sementes de óleos vegetais não comestíveis, microalgas e sebo animal (SILITONGA et al., 2013).

O biodiesel apresenta propriedades físico-químicas diferentes quando comparado ao diesel de petróleo. Vários estudos mostram que o biodiesel possui maior densidade, maior viscosidade e menor volatilidade que o diesel. Além disso, o biodiesel não contém enxofre, nem hidrocarbonetos aromáticos ou metais (SILITONGA et al., 2013).

Existem muitas espécies vegetais no Brasil que podem ser usadas na produção do biodiesel, como o óleo vegetal de girassol, de amendoim, de mamona, de soja, entre outros. De acordo com a ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, no Brasil a soja destaca-se como principal oleaginosa utilizada para a produção do biodiesel. Em 2015, no

acumulado até maio, a participação da soja como matéria-prima para produção de biodiesel foi de 76,6%, sendo seguido pela gordura bovina (19,1%) e algodão (1,0%) (Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis - Ministério de Minas e Energia/ANP).

De acordo com a ANP, o Brasil, em 2014, foi o segundo maior consumidor de biodiesel do mundo (3,4 milhões de m³) ficando atrás apenas dos Estados Unidos (5,3 milhões de m³). A capacidade instalada autorizada a operar comercialmente em junho de 2015 ficou em 7.338 mil m³/ano (611 mil m³/mês), havendo 52 unidades aptas a operar comercialmente, do ponto de vista legal e regulatório, com uma capacidade média instalada de 139 mil m³/ano (385 m³/dia).

O óleo vegetal *in natura* é bem diferente do biodiesel, que deve atender à especificação estabelecida pela ANP. Para se tornar compatível com os motores a diesel, o óleo vegetal precisa passar por um processo químico chamado transesterificação. Esse processo envolve a combinação de um óleo natural (vegetal ou animal) com álcool e um catalisador. Os álcoois que podem ser usados na reação de transesterificação são o metanol, etanol, propanol e butanol (álcoois de cadeia curta) sendo, entretanto, os dois primeiros os mais utilizados (BAROUTIAN et al., 2008a). O uso de catalisadores é necessário por aumentar a taxa de reação e o rendimento da transesterificação (SILITONGA et al., 2013). Os catalisadores alcalinos são os mais utilizados, destacando-se o hidróxido de sódio, NaOH, e o hidróxido de potássio, KOH. Apesar de a estequiometria da reação mostrar que são necessários 3 mols de álcool para cada mol de óleo vegetal, na prática é utilizado uma proporção molar de 6:1 para a reação com metanol e 9:1 com o etanol. Tal excesso é utilizado para forçar o equilíbrio para formação do produto (LÔBO; FERREIRA, 2009).

Além da transesterificação, outros métodos de obtenção de combustível a partir de ácidos graxos e triglicerídeos são apresentados na Figura 2 Entre eles, estão o craqueamento e a esterificação.

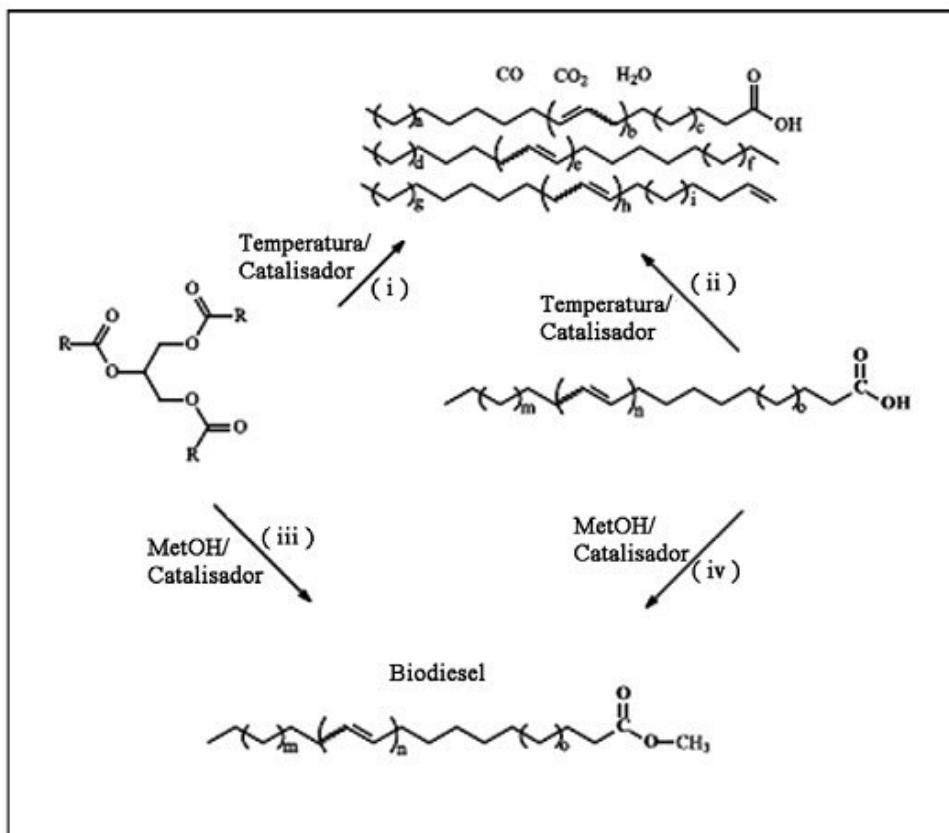


Figura 2: Obtenção de combustíveis líquidos a partir de ácidos graxos e triglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento de óleos vegetais ou gorduras; (ii) craqueamento de ácidos graxos; (iii) transesterificação de óleos e gorduras e (iv) esterificação de ácidos graxos

Fonte: Suarez & Meneghetti (2007)

2.2 Diesel

A partir do refino do petróleo obtém-se, pelo processo inicial de destilação atmosférica, as frações denominadas de óleo diesel leve e pesada, básicas para a produção de óleo diesel. O óleo diesel é composto por hidrocarbonetos com moléculas de 9 a 20 átomos de carbono, que podem ser classificadas em parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos. Além de carbono e hidrogênio, o diesel possui em sua composição, em menor quantidade, enxofre e oxigênio. De acordo com Martins (2011), o tipo de petróleo que origina o diesel dita a predominância de um ou outro hidrocarboneto, e sua distribuição relaciona-se com as propriedades físico-químicas do produto, como densidade, poder calorífico, viscosidade, número de cetano, entre outras. De acordo com a PETROBRAS DISTRIBUIDORA S/A, é um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico.

Tal combustível é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão, sendo utilizado nos mais variados meios de transporte como automóveis, navios,

caminhões, ônibus e pequenas embarcações. Trata-se do derivado de petróleo mais consumido no Brasil em função da predominância do transporte rodoviário, tanto de passageiros quanto de cargas. Isso faz com que o óleo diesel seja o derivado propulsor do refino em nosso país.

Em 2013, o novo diesel S-10 passou a ser comercializado no Brasil, em substituição ao diesel S-50. Tal nomenclatura significa que o combustível possui um teor de enxofre de 10 miligramas para cada 1.000.000 miligramas do produto. De acordo com a PETROBRAS DISTRIBUIDORA S/A, esse combustível possibilita a redução das emissões de material particulado em até 80% e de óxidos de nitrogênio em até 98%.

Um dos grandes problemas do uso do óleo diesel como combustível está relacionado ao teor de enxofre contido nele, o que pode causar danos ao ambiente e ao motor. Em relação ao primeiro destaca-se o fato de que altas concentrações de enxofre se relacionam a elevadas emissões de materiais particulados, assim como emissões de SO₂ e SO₃. Tais óxidos, produzidos durante a queima do enxofre (combustão do diesel), são irritantes e tóxicos para os seres humanos. Além disso, o dióxido de enxofre, em contato com a umidade atmosférica, gera o ácido sulfúrico que contribui para a chuva ácida. Como prejuízo para o motor, destaca-se a presença de trióxido de enxofre, produzido durante a combustão, que ao se juntar com a água forma o ácido sulfúrico, substância que ocasiona corrosão em partes metálicas do motor.

2.3 Propriedades Termodinâmicas

2.3.1 Densidade

A densidade (kg.m³) é formalmente definida como a relação entre a massa (kg) e o volume (m³) de uma amostra, de acordo com a equação 2.1:

$$\rho \equiv \frac{m}{V} \quad (2.1)$$

Sólidos e líquido são, em sua grande maioria, considerados incompressíveis, pois apresentam pequenas variações de volume quando a pressão do sistema é alterada. Na maior parte dos casos (para uma certa faixa de temperatura), a densidade dos fluidos newtonianos varia linearmente com a temperatura, ainda que essa variação seja pequena, como apresentado na equação 2.2:

$$\rho = A + BT \quad (2.2)$$

onde A e B são parâmetro da equação e T (K) a temperatura.

Dados de densidade são importantes para diversas operações da Engenharia Química. Tal propriedade é importante de ser medida e controlada por dar informações sobre o transporte e armazenamento das substâncias, sendo assim fundamental no projeto e utilização de equipamentos e no desenvolvimento de equações de estado. Trocadores de calor, reatores químicos, bombas e destiladores são alguns exemplos de equipamentos da indústria química que necessitam do conhecimento da densidade para o seu projeto e utilização. Além disso, o conhecimento da densidade do biodiesel como função da temperatura mostra-se necessário, por exemplo, para modelar o processo de combustão (BAROUTIAN et al., 2008a, 2008b).

A densidade é a propriedade física utilizada para calcular o volume de combustível necessário para realizar a combustão adequada no motor. O conhecimento dessa propriedade revela-se fundamental por ela estar relacionada diretamente com várias características de desempenho do motor diesel (VENY et al., 2009).

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a sua estrutura molecular e é influenciada pelas forças intermoleculares. De acordo com Garbelotto (2007), à medida que a intensidade das interações aumenta, maior a tendências das moléculas de se atraírem, ou seja, a quantidade de moléculas por unidade de volume aumenta, levando ao aumento da densidade da substância. O valor da densidade cresce com o aumento do comprimento da cadeia carbônica do alquiléster e decresce com o número de insaturações presentes na molécula (LÔBO; FERREIRA, 2009).

Sabe-se também que o biodiesel possui o valor da densidade maior que o diesel e que, em misturas entre os dois combustíveis, quanto maior for a porcentagem de biodiesel maior será a densidade da mistura.

2.3.2 Viscosidade

Viscosidade é a medida da resistência oferecida pelo fluido ao escoamento. O aumento da viscosidade faz com que cada camada de fluido exerça uma maior força de atrito sobre as camadas adjacentes, o que diminui o gradiente de velocidade (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

De acordo com (BAROUTIAN et al., 2010), os motores diesel modernos possuem sistemas de injeção de combustível bastante sensíveis à mudanças de viscosidade do combustível. Alta viscosidade leva a uma ineficiência na atomização do combustível, tendo

como consequência uma combustão incompleta e entupimento dos injetores de combustível. A viscosidade especificada de acordo com a resolução da ANP para combustíveis diesel está na faixa de 2,0 à 5,0 cSt, à 40 °C.

Como uma propriedade do fluido, a viscosidade depende da temperatura, pressão e composição (WELTY et al., 2008). Para a maior parte dos líquidos e para uma ampla faixa de temperaturas (entre o ponto de fusão e o ponto de ebulição), a viscosidade relaciona-se exponencialmente com a temperatura, de acordo com a equação de Andrade (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987), a saber:

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} \quad (2.3)$$

onde μ (cP) é a viscosidade dinâmica; T (K) é a temperatura analisada; e A e B são parâmetros.

2.3.3 Velocidade do som

A velocidade do som revela-se importante para diversas aplicações como medições de vazão e monitoramento de produção (FORTIN et al., 2013). Entretanto, o principal interesse nesta propriedade é devido à sua capacidade de se relacionar matematicamente com diversas propriedades termodinâmicas. Propriedades como a compressibilidade isentrópica ou isotérmica (k_s , k_T), a capacidade calorífica isobárica ou isovolumétrica, (c_p , c_v), o coeficiente de Joule-Thompson (η_{JT}), o coeficiente de expansão térmica (α_p), e o módulo bulk (β) podem ser obtidos a partir de dados de velocidade do som (GARDAS; COUTINHO, 2008).

Para sistemas contendo biodiesel e diesel a velocidade do som é uma importante propriedade acústica, pois se relaciona diretamente às características de injeção de combustível no motor e à quantidade de emissões de NOx, por alterar a temperatura de combustão no motor. Altos valores de velocidade do som aumentam a temperatura de combustão e, consequentemente, a quantidade de NOx emitida.

2.3.3.1 Módulo de Bulk e compressibilidade isentrópica

A compressibilidade é a medida da mudança de volume de um fluido relativa a uma variação de pressão. A compressibilidade isentrópica (GPa^{-1}) relaciona-se matematicamente

com a velocidade do som (m.s^{-1}) e a densidade (kg.m^{-3}) de acordo com a equação de Newton-Laplace (DARIDON et al., 2013), a saber:

$$k_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (2.4)$$

O módulo de Bulk (GPa) ou módulo da compressibilidade é obtido pelo inverso da compressibilidade isentrópica, de acordo com a equação 2.5:

$$\beta = \frac{1}{k_s} \quad (2.5)$$

O estudo da velocidade do som e do módulo de bulk (β) (que mede a compressibilidade do fluido sob pressão) de sistemas contendo diesel e biodiesel mostra-se extremamente importante por relacionar-se diretamente com as características de injeção de combustível no motor e, consequentemente, com a quantidade de óxidos de nitrogênio emitida. Altos valores de velocidade do som contribuem para um avanço no tempo de injeção e perda de potência no motor (TAT; VAN GERPEN, 2003), antecipando o início da combustão e elevando as emissões de NOx (HOEKMAN; ROBBINS, 2012). De acordo com Hoekman e Robbins (2012) apesar de, em comparação com o diesel do petróleo, a utilização do biodiesel ser responsável por uma diminuição na emissão de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e materiais particulados, seu uso está associado a um aumento, mesmo que pequeno, na emissão de óxidos de nitrogênio, como ilustrado na Figura 3. O biodiesel é menos compressível (apresenta menor valor de β) e possui maiores valores de velocidade do som tendo seu uso, portanto, associado a maiores emissões de NOx. Atualmente, as razões para a elevação nas taxas de emissão de NOx ainda não são completamente entendidas, porém associa-se frequentemente às mudanças na composição química e propriedades físicas do combustível (TAT et al., 2000)

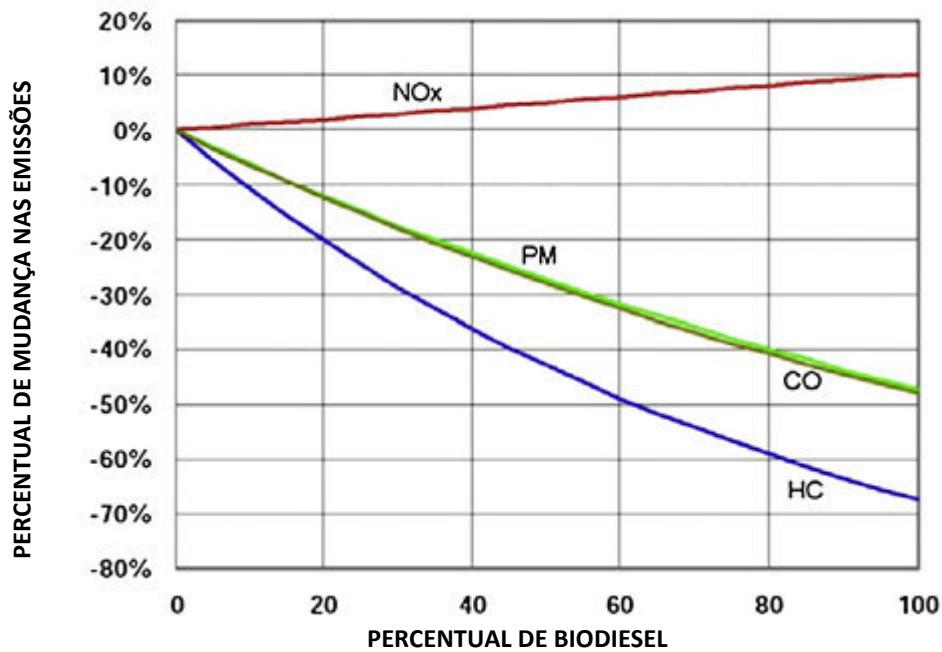


Figura 3: Percentual de mudança nas emissões de NOx, materiais particulados, CO e HC relacionados ao uso do biodiesel em relação ao diesel derivado do petróleo motores diesel.

Fonte: U.S. Environmental Protection Agency, 2002.

2.3.4 Revisão da literatura – dados de densidade, viscosidade e velocidade do som

Em trabalhos anteriores do Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada (GPTA) foram apresentados dados de densidade e viscosidade de diversos sistemas contendo biodiesel. Feitosa et al. (2010) e Nogueira et al. (2010) apresentaram dados de densidade e viscosidade para sistemas binários de biodiesel. O primeiro, estudou os sistemas binários de biodiesel de côco + biodiesel de canola e biodiesel de côco + biodiesel de soja, e o segundo estudou os sistemas binários de biodiesel de algodão + biodiesel de babaçu e biodiesel de soja + biodiesel de babaçu, ambos com a temperatura variando de 293,15 K à 373,15 K, em passos de 20 K. Em um trabalho posterior, Nogueira et al. (2012), publicou dados de densidade e viscosidade para misturas binárias e ternárias de biodiesel de soja, óleo vegetal de soja e diesel, com a temperatura variando de 293,15 K à 373,15 K. Em outros trabalhos do grupo, também foram apresentados dados de densidade e viscosidade de misturas binárias de biodiesel de soja + diesel (ou n-hexadecano) e biodiesel de côco + diesel (ou n-hexadecano) com a temperatura variando de 293,15 K à 373,15 K, em passos de 20K (MESQUITA et al., 2011, 2012, 2014).

Além disso, Parente et al. (2011) publicaram dados de densidade e viscosidade da mistura binária de biodiesel de girassol + diesel e biodiesel de víscera de peixe + diesel.

Dados de diversas propriedades volumétricas e de transporte, como a densidade e a viscosidade, para sistemas contendo biodiesel são facilmente encontradas na literatura (MARTÍNEZ et al., 2014; SILITONGA et al., 2013), entretanto, dados de velocidade do som ainda são escassos. A Tabela 1 apresenta uma extensa revisão da literatura, detalhando os principais estudos que contemplam dados de velocidade do som de biodiesel e de FAMEs (metil ésteres de ácidos graxos) e FAEEs (etil ésteres de ácidos graxos), que são os principais constituintes do biodiesel.

Tabela 1: Revisão da Literatura para trabalhos científicos que estudam a velocidade do som de FAMEs, FAEEs e biodieselis.

Autor	FAME / FAEE	Biodiesel	Temperatura (K)	Pressão (MPa)
(LOPES et al., 2014)	6 FAME (MeC 12:0, MeC14:0, MeC16:0, MeC18:0,MeC18:1, MeC18:2)	6 Biodieselis sintéticos	298,15 – 353,15	0,1
(DARIDON et al., 2013)	5 FAME e 2 FAEE (MeC 10:0, MeC14:0, MeC16:0, MeC18:1, MeC 18:2, EeC 10:0, EeC 14:0)	-	283,15 – 373,15	0,1
(FREITAS et al., 2013a)	5 FAME (MeC 8:0, MeC 10:0, MeC16:0, MeC18:0, MeC 18:2)	-	288,15 – 343,15	0,1
(FREITAS et al., 2013b)	3 FAME (MeC12:0, MeC14:0, MeC18:1)	10 Biodieselis (Soja, Canola, Dendê e combinações binárias e ternárias dos mesmos)	288,15 – 343,15	0,1
(FREITAS et al., 2013c)(FREITAS et al., 2013c)(FREITAS et al., 2013c)(FREITAS et al., 2013c)	9 FAEE (EeC 4:0, EeC 8:0, EeC 10:0, EeC 12:0, EeC14:0, EeC16:0, EeC 18:0, EeC18:1, EeC 18:2)	3 Biodieselis etílicos (Soja, Dendê, Girassol), 1 biodiesel de Soja + Sebo Bovino	293,15 – 343,15	0,1
(TAT; VAN GERPEN, 2003)	-	Biodiesel de Soja + Diesel	293,15 e 313,15	0,1 – 32,46
(NDIAYE et al., 2013a)	2 FAME (MeC18:1, MeC18:2)	-	283,15 – 393,15	0,1 - 200
(NDIAYE et al., 2013b)	2 FAME e 1 FAEE (EeC 14:0, MeC 14:0, MeC16:0)	-	293,15 – 403,15	0,1 - 100
(OTT; HUBER; BRUNO, 2008)	5 FAME (MeC 16:0, MeC 18:0; MeC 18:1; MeC18:2; MeC18:3)	-	278,15 – 338,15	0,1
(HUBER et al., 2009)	-	2 biodieselis (soja)	278,15 – 333,15	0,1
(HABRIOUX et al., 2013)	-	2 Biodieselis (Soja, Canola)	293,15 – 393,15	0,1 - 200

Como pode ser observado na Tabela 1, alguns trabalhos científicos contendo dados de velocidade do som para FAMEs e FAEEs já se encontram disponíveis na literatura, porém poucos trabalhos apresentam dados de biodiesel e apenas Tat e Van Gerpen (2003), estudaram

o sistema biodiesel + diesel. Devido a essa escassez de dados disponíveis na literatura o presente trabalho tem como um dos focos a coleta de dados e o estudo da velocidade do som de sistemas contendo biodiesel + diesel em toda a faixa de composições.

2.4 Propriedades em excesso

Frequentemente, as soluções líquidas são mais facilmente tratadas através de propriedades que medem o seu afastamento do comportamento de uma solução ideal (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005). Essas propriedades são denominadas propriedades em excesso, e são definidas matematicamente pela diferença entre o valor real da propriedade de uma solução e o valor que ela teria em uma solução ideal nas mesmas temperatura, pressão e composição, de acordo com a equação 2.6:

$$M^E \equiv M - M^{id} \quad (2.6)$$

onde M é qualquer propriedade termodinâmica extensiva.

Redlich e Kister (1948) apresentam uma equação que descreve o comportamento das propriedades em excesso, em função da composição, descrita a seguir:

$$M^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i \quad (2.7)$$

onde M^E é a propriedade em excesso; x_1 e x_2 são as frações molares dos componentes 1 e 2; e A é um parâmetro da equação.

2.5 Modelagem Termodinâmica – Métodos Preditivos

2.5.1 Predição da Densidade

Elbro, Fredenslund e Rasmussen (1991), propuseram um modelo de contribuição de grupos para a predição da densidade de líquidos, o GCVOL. Em seu trabalho, Elbro apresentou 36 grupos funcionais possibilitando a predição da densidade de alguns solventes e polímeros, com erro de aproximadamente 1% e 2,7%, respectivamente.

Posteriormente, Ihmels e Gmehling (2003) publicaram um trabalho em que o método de contribuição de grupos proposto por Elbro foi revisado e ampliado, pela adição de 24 novos grupos. Com a adição dos novos grupos, o método tornou-se capaz de predizer a densidade de álcoois ternários, ácidos carboxílicos, cicloalcanos, acinos, alcenos, fluoretos, brometos, iodetos, sulfatos, éteres, ésteres, entre outros compostos, e pode ser usado entre a temperatura de fusão e de ebulação do líquido.

O método GCVOL-OL-60 (renomeado por Ihmels após ter o acréscimo dos 24 grupos funcionais, totalizando um total de 60 grupos), bem como o GCVOL original, têm a sua rotina de cálculos descrita pelas equações a seguir:

$$\rho = \frac{MW}{V} = \frac{MW}{\sum n_i \Delta v_i} \quad (2.8)$$

onde ρ é a densidade em g.cm^{-3} ; MW é a massa molecular em g.mol^{-1} ; V é o volume molar do composto puro em $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$; Δv_i e n_i são, respectivamente, a contribuição do volume molar de cada grupo em $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ e o número de grupos i .

O valor de Δv_i depende da temperatura e deve ser calculado de acordo com a equação polinomial 2.9:

$$\Delta v_i = A_i + B_i T + C_i T^2 \quad (2.9)$$

onde T é a temperatura em Kelvin; A_i , B_i e C_i são parâmetros específicos de cada grupo.

Para o cálculo da densidade de misturas, pode-se usar a regra de mistura de Kay (KAY, 1936), onde o volume molar é descrito pela equação 2.10:

$$V = \sum x_j V_j \quad (2.10)$$

onde x_j é a fração molar de cada componente j ; e V_j é o volume molar de cada componente j calculado pelo modelo GCVOL.

Pratas et al. (2011), observaram que o método GCVOL apresentava maiores desvios em relação aos dados experimentais quando utilizado para a predição da densidade de biodiesel com maior quantidade de ésteres insaturados. Por esse motivo, Pratas propôs um novo valor para o grupo “CH=”, do método GCVOL original. Além disso, diferentemente do método

original, Pratas et al (2011) utilizaram o grupo “COO” ao invés do grupo “CH₂COO” para a predição da densidade dos ésteres.

2.5.2 Predição da viscosidade

Sastri & Rao (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001) apresenta-se como um método de contribuição de grupos preciso de predição da viscosidade de líquidos, além de ser fácil de ser implementado. Entretanto, para se utilizar o método, faz-se necessário o conhecimento da pressão de vapor do líquido, como apresentado na equação a seguir:

$$\eta = \eta_B P_{vp}^{-N} \quad (2.11)$$

onde, P_{vp} é a pressão de vapor em atmosferas e η_B é a viscosidade no ponto de ebulação (T_b) em mPa.s.

A pressão de vapor (P_{vp}) deve ser determinada pela equação 2.12, que é válida para temperaturas abaixo da temperatura de ebulação do componente.

$$\ln P_{vp} = (4,5398 + 1,0309 \ln T_b) \times \left(1 - \frac{(3 - 2T/T_b)^{0,19}}{T/T_b} - 0,38(3 - 2T/T_b)^{0,19} \ln(T/T_b) \right) \quad (2.12)$$

Os valores de η_B e N são calculados de acordo com as equações 2.13 e 2.14, respectivamente:

$$\eta_B = \sum \Delta\eta_B + \sum \Delta\eta_{Bcor} \quad (2.13)$$

$$N = 0,2 + \sum \Delta N + \sum \Delta N_{cor} \quad (2.14)$$

onde Δη_B, Δη_{Bcor}, ΔN e ΔN_{cor} são grupos funcionais.

Valores de T_b podem ser preditos pelo método de contribuição de grupos, proposto por Constantinou e Gani (CONSTANTINOU; GANI, 1994)

O método de contribuição de grupos proposto por Sastri Rao pode ser usado para estimar a viscosidade de líquidos à baixas temperaturas e é limitado a valores de temperaturas reduzidas menores que 0,75 (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

Outro método que pode ser usado para a predição da viscosidade de ésteres e, consequentemente, de biodieselis, é o método de contribuição de grupos proposto por Ceriani (CERIANI et al., 2007). Tal modelo teve seus parâmetros revisados em um trabalho posterior feito por Ceriani, Gonçalves e Coutinho (2011)(CERIANI; GONC; COUTINHO, 2011). A rotina de cálculo do método é apresentada a seguir:

$$\eta = \exp \left\{ \sum_i N_i \left(A_{1i} + \frac{B_{1i}}{T + C_{1i}} \right) + MW \left[\sum_i N_i \left(A_{2i} + \frac{B_{2i}}{T + C_{2i}} \right) \right] + \xi_1 \left(\alpha + \frac{\beta}{T + \gamma} \right) + \xi_2 \right\} \quad (2.15)$$

$$\xi_1 = f_0 + N_c f_1 \quad (2.16)$$

$$\xi_2 = s_0 + N_{cs} s_1 \quad (2.17)$$

onde η é a viscosidade do líquido; N_i é o número de vezes que o grupo “i” aparece na molécula; N_{cs} é o número de carbonos na parte de álcool do éster; N_c é o número de átomos de carbono na molécula; s_0 , s_1 , f_0 e f_1 são parâmetros dependentes da classe; α , β e γ são constantes; MW é a massa molar e T representa a temperatura.

Além disso, pode se usar a equação de Rabelo (RABELO et al., 2000) para se estimar a viscosidade de ácidos graxos ou triglicerídeos, como apresentado na equação 2.18:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T + C} \quad (2.18)$$

onde A, B, C são parâmetros.

Em seguida, a regra de mistura de Grunberg-Nissan (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001) pode ser usada para se calcular a viscosidade dinâmica de todos os componentes pseudo-puros, desprezando o parâmetro de equação (G_{ij}), considerando os

compostos pseudo-puros como misturas ideais de componentes puros, com cadeias e comportamentos intermoleculares semelhantes:

$$\ln \eta_m = \sum_{i=1}^n x_i \ln \eta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n x_i x_j G_{ij} \quad (2.19)$$

onde η_m é a viscosidade do líquido pseudo-puro (mPa.s); η_i é a viscosidade do componente i (mPa.s); x_i e x_j são a fração molar dos componentes i e j .

2.5.3 Predição da Velocidade do Som

Como discutido anteriormente, poucos dados de velocidade do som de sistemas contendo biodiesel encontram-se disponíveis na literatura. Além disso, a velocidade do som do biodiesel está relacionada à composição química do mesmo, sendo impossível, devido a grande quantidade de biodiesel existentes, a determinação de dados para todos eles. Nesse sentido, os métodos preditivos mostram-se como uma ótima alternativa para a escassez de dados na literatura ou dificuldade de coleta de novos dados.

Daridon et al. (2013) propuseram um modelo de contribuição de grupos para metil e etil ésteres de ácidos graxos (FAMEs e FAEEs). Tal modelo baseia-se na contribuição que cada grupo funcional da molécula de FAME ou FAEE (-CH₃, -CH₂-, -CH=CH-, CH₃COO- e -CH₂COO-) fornece para a compressibilidade molecular, K_m , também conhecida como constante de Wada (WADA, 1949) que posteriormente é relacionada à velocidade do som, de acordo com as equações a seguir:

$$k_m(T) = \sum_{j=1}^{n_g} N_j k_{m,j} (1 - \chi(T - T_0)) \quad (2.20)$$

onde k_m é a compressibilidade molecular; $k_{m,j}$ é a contribuição de cada grupo do tipo j à k_m ; N_j é a ocorrência do grupo j na molécula; T_0 é a temperatura de referência; e χ é um parâmetro constante.

$$k_m = \frac{M_w}{\rho} k_s^{-1/7} \quad (2.21)$$

onde M_w é a massa molecular; ρ é a densidade; e k_s é a compressibilidade isentrópica.

$$k_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (2.22)$$

onde u é a velocidade do som do composto puro.

Tal estudo apresentou desvios médios menores que 0,1% e mostrou que a compressibilidade molecular sofre pequena influência da temperatura, porém é bastante afetada pela natureza do composto.

Posteriormente, outros autores apresentaram mais dados de velocidade do som para metil e etil ésteres e para alguns biodieselos, e ampliaram a utilização do método de contribuição de grupos para estes. Freitas et al. (2013b), apresentaram dados de diversos FAMEs, FAEEs e biodieselos e mostraram que a utilização do método de contribuição de grupos para os biodieselos poderia ser realizada pela utilização de uma regra de mistura ideal, a saber:

$$u_{pseudo-puro} = \sum_{i=1}^N x_i u_i \quad (2.23)$$

onde x_i e u_i representam, respectivamente, a fração molar e a velocidade do som do composto i .

Em um dos trabalhos, Freitas (FREITAS et al., 2013c), apresentou dados de velocidade do som de 9 FAEE, saturados e insaturados, e 4 biodieselos etílicos. Observou-se que a velocidade do som decresce com a temperatura e aumenta com o tamanho da cadeia do éster e que o método preditivo utilizando a constante de Wada mostra-se bastante preciso, apresentando desvios relativos médios de 0,25% para os ésteres puros e 0,45% para os biodieselos etílicos. Posteriormente, Freitas (FREITAS et al., 2013a) apresentou uma correlação para estimar a velocidade do som de biodieselos à altas pressões. Tal correlação é válida para pressões até 40 MPa com desvio relativo médio global de 1%.

Cunha et al. (2013) realizaram uma extensa revisão da literatura e, a partir de diversos dados de densidade e velocidade do som de n-alcanos, alcanos ramificados, n-alquenos, aromáticos, álcoois alifáticos, éteres alifáticos e ésteres alifáticos, propuseram um método de contribuição atômica pelo uso da compressibilidade molecular, de acordo com a equação 2.22:

$$u = \left[\frac{\rho^{6/7}}{M} \sum_a v_a Wada_a (1 - \chi_a (T - 298.15)) \right]^{7/2} \quad (2.24)$$

onde ρ é a densidade; M é a massa molecular; v_a é a ocorrência do átomo a ; W_{da} é a contribuição do átomo a à constante de Wada, à 298.15 K; e χ_a é um parâmetro de correção linear.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

A Tabela 2 apresenta os reagentes utilizados na realização deste trabalho bem como algumas especificações como a pureza, a fórmula química, a massa molar, o fornecedor e o número CAS.

Tabela 2: Especificação dos materiais.

Material	Origem	CAS	Pureza (% m/m)	Fórmula Química	Massa Molar (g.mol ⁻¹)
Metanol	Vetec	67-56-1	99,80	CH ₄ O	32,04
Etanol	Synth	64-17-5	95,00	C ₂ H ₆ O	46,06
Hidróxido de Sódio	Vetec	1310-73-2	97,00	NaOH	39,99
Óleo Vegetal de Linhaça	Campestre Indústria e Comércio de Óleos Vegetais	-	> 99,0	FAME	878,00
Biodiesel de Linhaça	-	-	> 99,0	-	294,00
Óleo Vegetal de Milho	Cargill Agrícola S.A.	-	> 99,0	FAME	877,00
Biodiesel de Milho	-	-	> 99,0	-	294,00
Óleo Vegetal de Soja	Bunge Alimentos S.A.	-	> 99,0	FAME	-
Biodiesel de Soja Metílico	-	-	> 99,0	-	291,00
Biodiesel de Soja Etílico	-	-	> 99,0	-	305,00
Diesel	LUBNOR	-	> 99,0	Hidrocarbonetos (C7 - C24)	192,00

Os biodieseis de linhaça, milho e soja foram produzidos por reação de transesterificação pela rota catalítica alcalina (KOH) com metanol ou etanol (biodiesel de soja etílico). A identificação e quantificação dos componentes presentes nos biodieseis e no diesel foram realizadas por cromatografia gasosa usando um cromatógrafo a gás Varian CP-3800, equipado com um detector de ionização de chama – FID ($T_{detector} = 523,15\text{ K}$) e injetor automatizado ($T_{injetor} = 473,15\text{ K}$). A coluna usada foi a CP WAX 52CB $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,05\text{ }\mu\text{m DB}$ ($T_{coluna} = 483,15\text{ K}$). Os perfis dos componentes analisados pela cromatografia são apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3: Perfil (FAME e FAEE) do biodiesel de linhaça, biodiesel de milho e biodiesel de soja.

FAME (Linhaça)	Fração Mássica (w)
Metil Palmitato	0,043
Metil Estereato	0,001
Metil Oleato	0,420
Metil Linoleato	0,536
FAME (Milho)	Fração Mássica (w)
Metil Palmitato	0,139
Metil Oleato	0,367
Metil Linoleato	0,487
Metil Linolenato	0,008
FAME (Soja Metílico)	Fração Mássica (w)
Metil Palmitato	0,1136
Metil Estereato	0,036
Metil Oleato	0,1973
Metil Linoleato	0,5693
Metil Linolenato	0,0754
Outros	0,0083
FAEE (Soja Etílico)	Fração Mássica (w)
Etil Palmitato	0,111
Etil Estereato	0,0424
Etil Oleato	0,2142
Metil Linoleato	0,552
Metil Linolenato	0,0725
Outros	0,0079

Tabela 4: Perfil (hidrocarbonetos) do diesel.

Diesel (Hidrocarbonetos)	Fração Mássica (w)
C7	0,030
C8	0,038
C9	0,026
C10	0,028
C11	0,065
C12	0,082
C13	0,100
C14	0,115
C15	0,120
C16	0,112
C17	0,120
C18	0,076
C19	0,023
C20	0,018
C21	0,014
C22	0,010
C23	0,010
C24	0,013

É importante salientar que a partir da composição mássica foi possível calcular a massa molar média de cada amostra de biodiesel pela média ponderada da massa molar dos ésteres, encontrada no site do National Institute of Standards and Technology, NIST. Da mesma forma, a Tabela 4 possibilita o cálculo da massa molar do diesel. É necessário ressaltar que o diesel foi considerado como composto apenas por alcanos.

3.2. Equipamentos

3.2.1. Viscodensímetro

A viscosidade (μ) do diesel, biodiesel e óleos vegetais estudados nesse trabalho bem como suas misturas binárias foi determinada através de um viscodensímetro digital, modelo SVM 3000 Anton Paar. A célula de medição contém um tubo preenchido com a amostra que gira em velocidade constante. O aparelho possui limite de medida viscosidade das amostras de 0,2 à 10000 mPa e densidades de 0,65 à 2 g/cm³ em temperatura de 0 à 120°C. A incerteza

dos dados de viscosidade e densidade é estimada em 0,35 % e $\pm 0,0005 \text{ g.cm}^{-3}$, respectivamente. A temperatura da célula sofre variação de até $\pm 0,01 \text{ K}$, com uma incerteza de $\pm 0,02 \text{ K}$.

O viscodensímetro possui um controle interno de temperatura da amostra, não sendo necessário o uso de um banho termostatizado. São necessários cerca de 5 mL de amostra para se realizar a medição, que pode ser feita em duplicata.

3.2.2. Densímetro

A densidade (ρ) e a velocidade do som (u) de todos os componentes puros e misturas foram medidos em um densímetro digital, modelo DSA 5000M Anton Paar. As especificações do equipamento, obtidas no site do fornecedor, são mostradas na Tabela 3.4.

Tabela 5: Especificações DSA 5000M

	Densidade	Velocidade do Som
Faixa de Temperatura		273 - 343 K
Faixa de Medida	0 - 3 g.cm^{-3}	1000 - 2000 m.s^{-1}
Tempo de Medida		1 - 4 min
Volume da Amostra		$\sim 3 \text{ cm}^3$
Incerteza	0,000005 g.cm^{-3}	0,5 m.s^{-1}

Fonte: http://www.anton-paar.com/Density-and-Sound-Velocity-Meter-DSA-5000-M/Density-Meter/60_Corporate_en?product_id=332#Features

O equipamento combina duas células em linha, para medir simultaneamente a velocidade do som e a densidade da amostra. Ambas as células estão alojadas em um bloco termostatizado onde é realizado o controle de temperatura. No equipamento a densidade é determinada através do princípio do tubo em U, onde o período de oscilação do tubo é medido enquanto o fluido passa. A densidade é deduzida relacionando-a por uma equação linear com quadrado do período de oscilação medido. A velocidade do som é medida usando a técnica de tempo de propagação, com o auxílio de dois discos piezoeletricos dispostos em paralelo. Um dos discos emite ondas ultrassônicas, que atravessam o fluido, e o outro disco as recebe. Então, velocidade do som é obtida pela divisão da distância entre os discos e o tempo de propagação da onda. Antes de todas as séries de experimentos, o equipamento foi calibrado com água ultra pura Mili-Q.

3.3 Procedimento Experimental

3.3.1 Preparo e homogeneização das misturas

O método gravimétrico (balança analítica, Shimadzu) foi utilizado para o preparo de todas as misturas, à 298,15K e pressão atmosférica, com uma incerteza de ± 0.0001 g. As misturas foram preparadas a fim de se atingir frações volumétricas entre $v = 0.1$ e 0.9 .

As misturas foram agitadas por aproximadamente 1 (um) minuto, com o auxílio de um vórtex (Biomixer, 2800 rpm), para a total homogeneização das mesmas.

3.3.2 Medidas de Densidade e Viscosidade

As medidas de viscosidade dos líquidos puros e das suas misturas foram realizadas em um viscodensímetro numa faixa de temperatura entre 293,15 a 373,15 K, em passo de 20 K em pressão atmosférica. As medidas de densidade e velocidade do som foram realizadas em um densímetro numa faixa de temperatura entre 293,15 e 333,15 K, em passo de 10K. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esse trabalho é a união de dois artigos distintos. No primeiro, já publicado em um periódico internacional (artigo publicado na revista JCED: Carlos A. Nogueira Jr, Victor M. Nogueira, Filipe A. Machado, Fabiano A.N. Fernandes, Rilvia S. Santiago-Aguair e Hosiberto B. de Sant'Ana. *Density and Viscosity of Binary Systems Containing (Linseed and Corn) Oil, (Linseed and Corn) Biodiesel and Diesel.* JCED, Nov. 2015, v. 60, issue 11.), foram estudados sistemas binários contendo biodiesel de linhaça e milho, óleo vegetal de linhaça e milho, e diesel em que a densidade e a viscosidade foram as propriedades estudadas. Em outro artigo, que está sendo escrito, foram estudados os sistemas binários de biodiesel de soja (metílico e etílico) e diesel, em que a velocidade do som e a densidade foram as propriedades medidas e analisadas. Complementar a isso, dados de velocidade do som do sistema de linhaça, coletados em um primeiro momento, serão utilizados também. A partir dos dados experimentais da velocidade do som foram obtidas algumas propriedades como a compressibilidade isentrópica e o módulo de bulk, além do volume em excesso e os desvios de velocidade do som.

Para tornar a leitura desse trabalho mais didática as análises foram divididas por propriedades estudadas.

4.1. Propriedades Termodinâmicas – Sistemas Puros

A Tabela 6 apresenta os valores experimentais de densidade, viscosidade e velocidade do som de todos os compostos puros estudados nesse trabalho. Tais propriedades termodinâmicas foram obtidas a diferentes temperaturas no intervalo de 293,15 – 333,15K (com passos de 10K) para os sistemas de linhaça, no intervalo de 293,15 – 373,15K (com passos de 20K) para os sistemas de milho e no intervalo de 293,15 – 343,15K (com passos de 10K) para os sistemas de soja.

Tabela 6: Valores experimentais de densidade, viscosidade dinâmica e velocidade do som dos componentes puros para diferentes temperaturas.

	T/K	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$u / \text{m.s}^{-1}$
Diesel	293,15	0,833	3,1619	1368,29
	303,15	0,8259	2,5066	1330,95
	313,15	0,8189	2,0407	1294,2
	323,15	0,8118	1,6981	1258,18
	333,15	0,8047	1,439	1222,81
Biodiesel de Linhaça	293,15	0,8833	5,8481	1414,83
	303,15	0,876	4,556	1379,1
	313,15	0,8687	3,6502	1343,87
	323,15	0,8614	3,0033	1309,21
	333,15	0,8542	2,5129	1275,18
Óleo Vegetal de Linhaça	293,15	0,9195	71,2891	1470,99
	303,15	0,9127	46,4451	1437,45
	313,15	0,9059	32,0042	1404,67
	323,15	0,8992	23,0573	1372,64
	333,15	0,8925	17,1891	1341,27
Biodiesel de Milho	293,15	0,8818	6,3288	-
	313,15	0,8673	3,8889	-
	333,15	0,8529	2,648	-
	353,15	0,8382	1,982	-
	373,15	0,8237	1,4689	-
Óleo Vegetal de Milho	293,15	0,9186	66,244	-
	313,15	0,9052	30,031	-
	333,15	0,892	16,335	-
	353,15	0,8785	10,048	-
	373,15	0,8651	6,7389	-
Biodiesel de Soja Metílico	293,15	0,8841	-	1414,85
	303,15	0,8768	-	1379,11
	313,15	0,8695	-	1343,96
	323,15	0,8622	-	1309,45
	333,15	0,8549	-	1275,51
Biodiesel de Soja Etílico	343,15	0,8475	-	1242,27
	293,15	0,8785	-	1403,89
	303,15	0,8712	-	1368,32
	313,15	0,8639	-	1333,32
	323,15	0,8567	-	1299,01
	333,15	0,8494	-	1265,55
	343,15	0,8422	-	1232,4

Os valores de densidade dos biodieselos, quando comparados na mesma temperatura, decrescem seguindo a sequência: soja metílico > linhaça > milho > soja etílico. De acordo com Nogueira et al. (2010), a composição do biodiesel (o número médio de carbonos existentes e a posição das insaturações presentes nos metil e etil ésteres) possuem forte influência nessa sequência. Como pode ser observado na Tabela 3, o biodiesel de soja metílico apresenta grande quantidade de metil ésteres de cadeia longa e com insaturações (C18:2), o que resulta em um biodiesel bastante denso. A quantidade de C18:2 presente nos biodieselos segue a mesma sequência supramencionada, com exceção do biodiesel de soja etílico que, apesar da grande quantidade desse éster, revela-se como o biodiesel de menor densidade. Esse resultado é compatível com o que foi estudado por Pratas et al. (2010). Em seu trabalho, Pratas obteve dados de densidade para oito metil ésteres e sete etil ésteres e observou que os metil ésteres apresentam valores de densidade muito superiores aos correspondentes etil ésteres com mesmo número de carbono.

Já os valores de viscosidade dos biodieselos seguiram a ordem biodiesel de milho > biodiesel de linhaça, contrariando a sequência apresentada nos valores de densidade dos mesmos biodieselos. De acordo com Allen et al. (1999), a viscosidade dos biodieselos, relaciona-se de forma complexa com a saturação e o tamanho da cadeia dos ésteres. A medida que a quantidade de duplas ligações aumenta, há um decréscimo não-linear na viscosidade dos ésteres havendo, por exemplo, uma diferença de 13% entre a viscosidade do C18:2 e do C18:3. Assim, valores inferiores na viscosidade do biodiesel de linhaça em relação ao biodiesel de milho podem ser explicados pela presença de C18:3 na composição do primeiro, ainda que em pequenas proporções.

A seguinte sequência foi observada para os dados experimentais de velocidade do som dos biodieselos: soja metílico > linhaça > soja etílico. Pode-se observar, entretanto, que a diferença entre os valores da velocidade do som para cada biodiesel foi muito pequena, podendo-se concluir que a composição do biodiesel não apresenta grande impacto nesta propriedade. Pode-se notar também que a sequência dos valores de velocidade do som é a mesma observada nos dados experimentais de densidade. Tal resultado era esperado sabendo que a velocidade do som depende diretamente da densidade (FREITAS et al., 2013c).

4.2 Propriedades Termodinâmicas – Sistemas Binários

Nesse trabalho, foram estudados oito sistemas binários. As propriedades estudadas de cada sistema bem como a faixa de temperatura nas quais tais propriedades foram medidas são resumidas a seguir:

Fonte de triglicerídeo	Sistemas*	Propriedades Estudadas	Faixa de Temperatura
Linhaça	Bm+D, O+Bm, O+D	densidade, viscosidade e velocidade do som	293,15K à 333,15K com intervalos de 10K.
Milho	Bm+D, O+Bm, O+D	densidade e viscosidade	293,15K à 373,15K com intervalos de 20K.
Soja	Bm+D, Be+D	densidade e velocidade do som	293,15K à 343,15K com intervalos de 10K.

*D = diesel; O = óleo vegetal; Bm = biodiesel metílico; Be = biodiesel etílico.

As Figuras 4 à 10 mostram o comportamento da densidade, viscosidade e velocidade do som dos sistemas com a variação da temperatura e composição.

Além disso, no APÊNDICE A são apresentadas as tabelas (Tabela A.1 – Tabela A.8) com todos os dados experimentais de densidade, viscosidade e velocidade do som das misturas binárias.

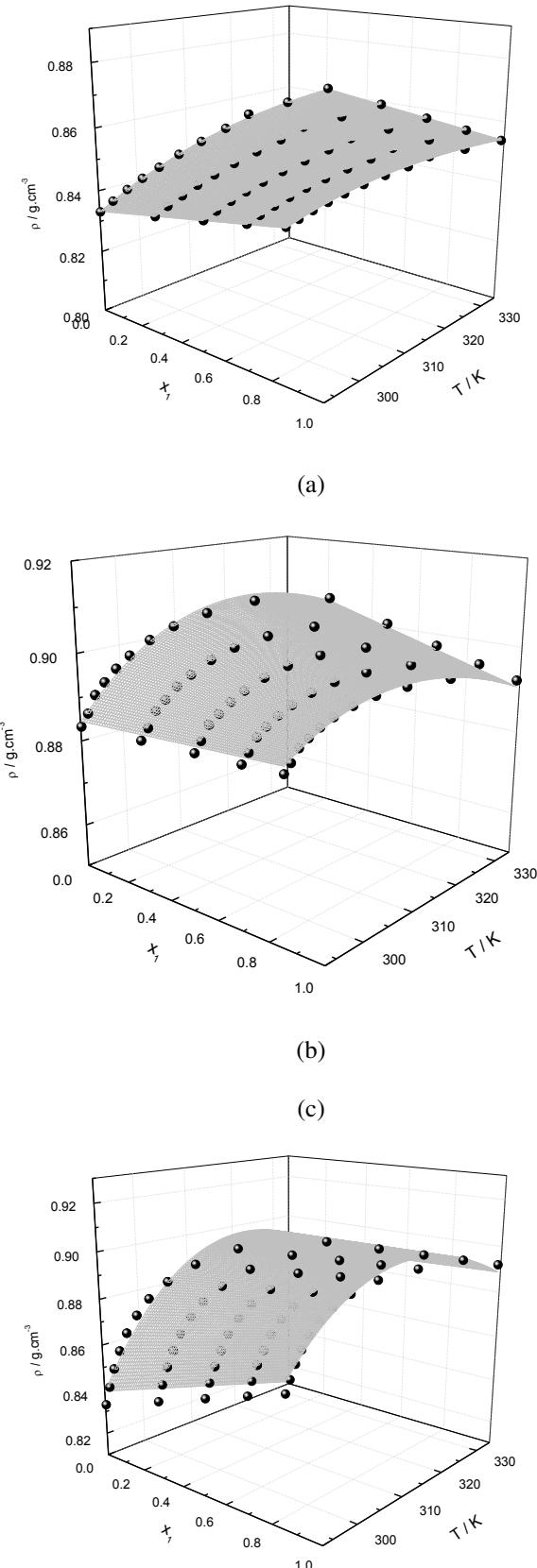


Figura 4: Efeito da temperatura e fração molar na densidade (ρ) das misturas (a) biodiesel de linhaça (1) + diesel (2); (b) óleo vegetal de linhaça (1) + biodiesel de linhaça (2); (c) óleo vegetal de linhaça (1) + diesel (2); com a temperatura variando entre 293,15 e 333,15 K em passos de 10K.

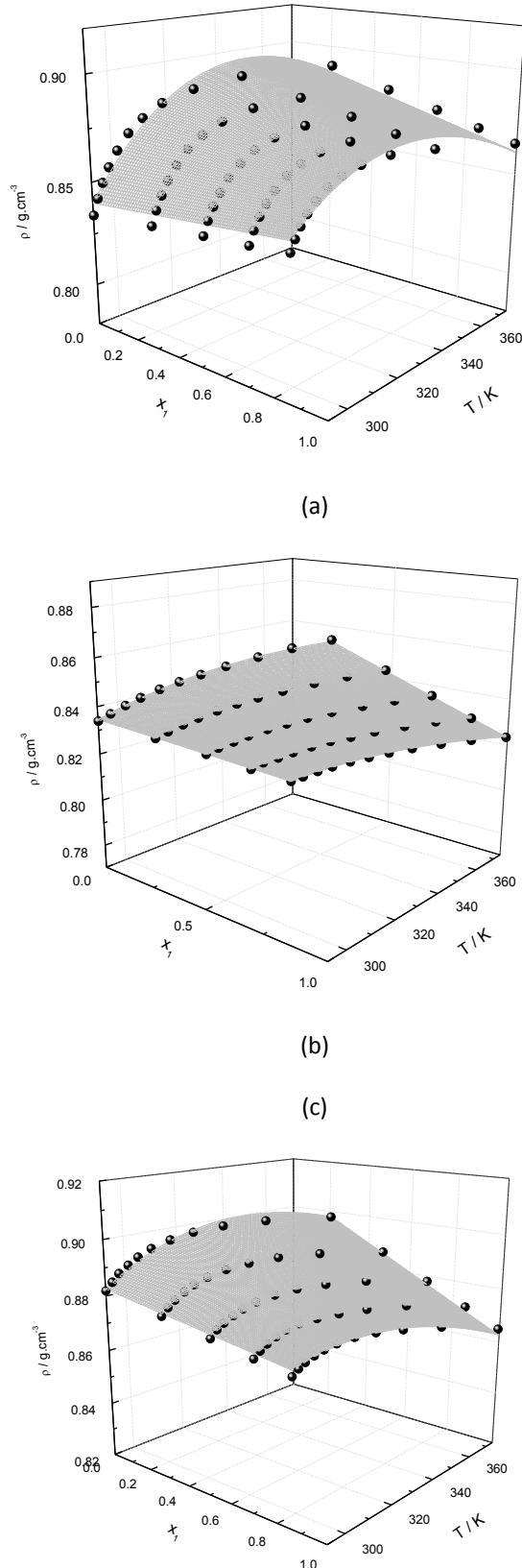
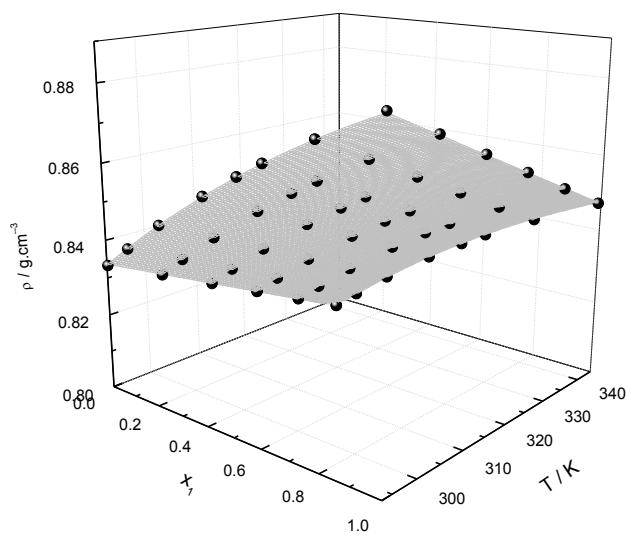
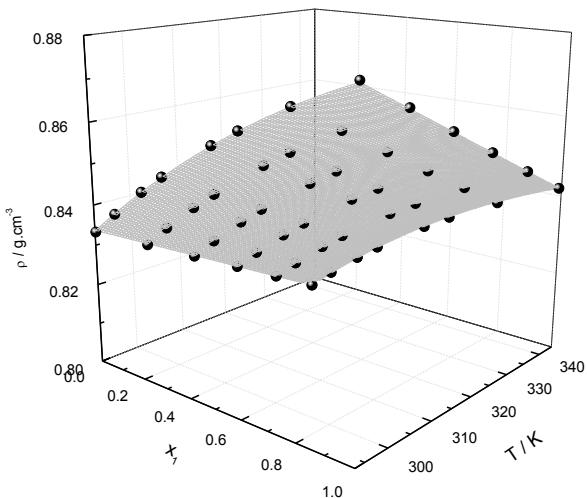


Figura 5: Efeito da temperatura e fração molar na densidade (ρ) das misturas (a) biodiesel de milho (1) + diesel (2); (b) óleo vegetal de milho (1) + biodiesel de milho (2); (c) óleo vegetal de milho (1) + diesel (2); com a temperatura variando entre 293,15 e 373,15 K em passos de 20K.



(a)



(b)

Figura 6: Efeito da temperatura e da fração molar na densidade das misturas binárias de: (a) biodiesel de soja metílico (1) + diesel (2); (b) biodiesel de soja etílico (1) + diesel (2); com a temperatura variando entre 293,15 e 343,15 K em passos de 10 K.

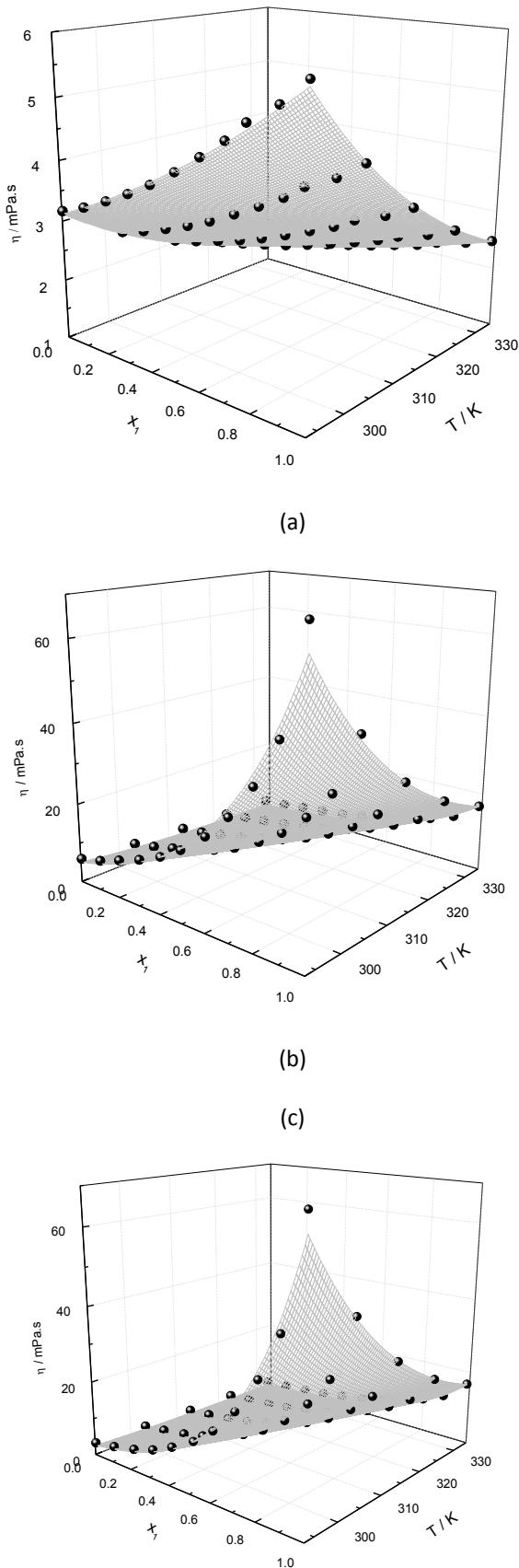


Figura 7: Efeito da temperatura e fração molar na viscosidade dinâmica (μ) das misturas (a) biodiesel de linhaça (1) + diesel (2); (b) óleo vegetal de linhaça (1) + biodiesel de linhaça (2); (c) óleo vegetal de linhaça (1) + diesel (2); com a temperatura variando entre 293,15 em passos de 10K.

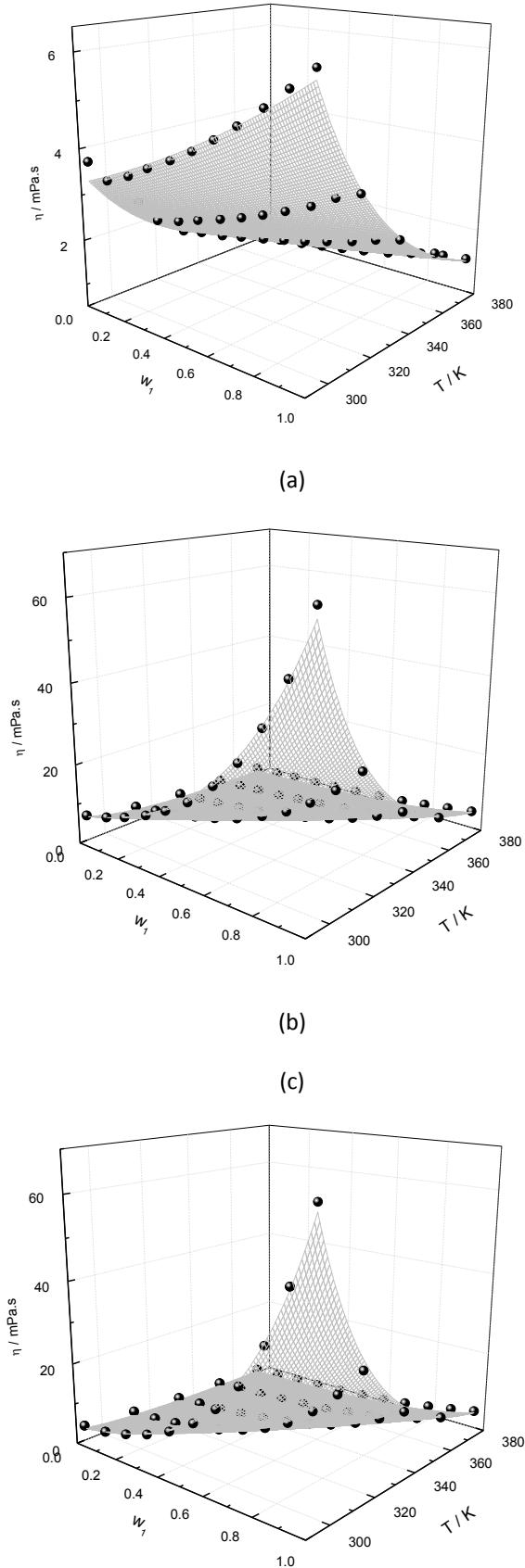


Figura 8: Efeito da temperatura e fração molar na viscosidade dinâmica (μ) das misturas (a) biodiesel de milho (1) + diesel (2); (b) óleo vegetal de milho (1) + biodiesel de milho (2); (c) óleo vegetal de milho (1) + diesel (2); com a temperatura variando entre 293,15 e 373,15 em passos de 20K.

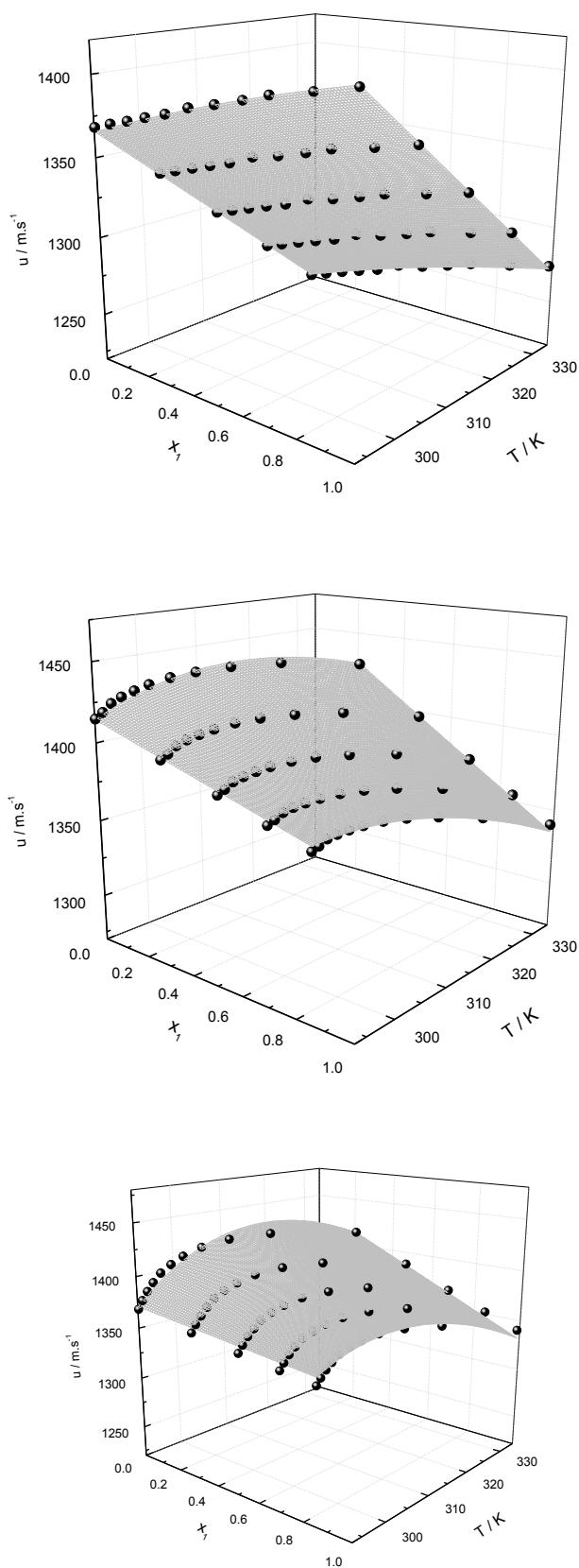


Figura 9: Efeito da temperatura e fração molar na velocidade do som das misturas de: a) biodiesel de linhaça (1) + diesel (2); (b) óleo vegetal de linhaça (1) + biodiesel de linhaça (2); (c) óleo vegetal de linhaça (1) + diesel (2); com a temperatura variando entre 293,15 e 333,15 K em passos de 10 K.

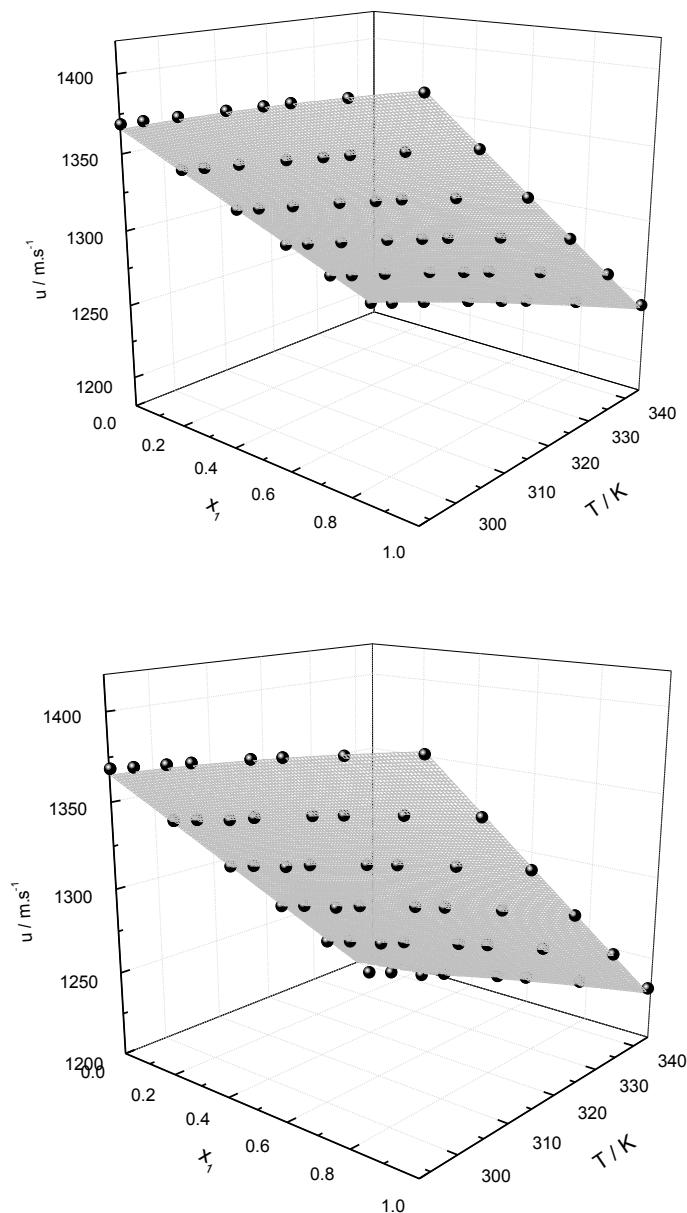


Figura 10: Efeito da temperatura e da fração molar na velocidade do som das misturas binárias de (a) biodiesel de soja metílico (1) + diesel (2); (b) biodiesel de soja etílico (1) + diesel (2); com a temperatura variando entre 293,15 e 343,15 K em passos de 10 K.

A partir dos valores experimentais e das figuras anteriores, pode-se perceber que tanto a densidade quanto a velocidade do som apresentaram um decréscimo linear com a temperatura da mistura e um crescimento polinomial de segunda ordem a medida que a composição do componente mais denso aumenta. Já os valores de viscosidade revelaram um decaimento exponencial, como previsto pela equação de Andrade (eq. 2.3).

Os dados de densidade e velocidade do som foram utilizados para calcular a compressibilidade isentrópica e o módulo de Bulk de acordo com as equações citadas anteriormente.

4.3 Regressão dos dados

A observação dos dados experimentais de densidade e velocidade do som, bem como das propriedades calculadas, compressibilidade isentrópica e o módulo de Bulk, revelou um comportamento semelhante dessas propriedades em relação à temperatura e fração molar da mistura. Todos os dados foram correlacionados de acordo com a equação 4.1:

$$y = A + Bx_1 + Cx_1^2 + DT \quad (4.1)$$

onde $y = (\rho, u, k_s \text{ ou } \beta)$; x_1 é a fração molar do componente 1; T é a temperatura absoluta; A, B, C, D são parâmetros de ajuste.

Já os valores de viscosidade apresentaram bom ajuste com a equação 4.2. Tal propriedade mostrou-se inversamente proporcional à temperatura e diretamente dependente da fração mássica.

$$\ln\mu = A + \frac{B}{T} + Cw_1 \quad (4.2)$$

onde μ é a viscosidade dinâmica; T é a temperatura absoluta e w_1 é a fração mássica do componente 1; A, B, C são parâmetros de ajuste.

As Tabelas 7 e 8 apresentam os parâmetros de regressão da densidade, velocidade do som, compressibilidade isentrópica e módulo de Bulk, de acordo com a eq. 4.1, e da viscosidade, de acordo com a eq. 4.2, respectivamente.

A regressão dos dados pelas equações supramencionadas mostrou-se bastante precisa, obtendo-se valores de R^2 superiores a 0,98 para todas as propriedades.

Tabela 7: Constantes de regressão da densidade, velocidade do som, compressibilidade isentrópica e módulo de Bulk

Sistemas	A	B	C	D	R ²
$\rho \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$					
Biodiesel de Linhaça (1) + Diesel (2)	1,04363	0,06816	-0,01823	-7.20E-04	0,99977
Óleo Vegetal de Linhaça (1) + Biodiesel de Linhaça (2)	1,08978	0,077	-0,04245	-7.00E-04	0,9952
Óleo Vegetal de Linhaça (1) + Diesel (2)	1,04144	0,19649	-0,11874	-6.90E-04	0,98241
Biodiesel de Milho (1) + Diesel (2)	1,04509	0,06345	-0,01664	-7,18E-04	0,9999
Óleo Vegetal de Milho (1) + Biodiesel de Milho (2)	1,08663	0,07537	-0,03916	-6,96E-04	0,99747
Óleo Vegetal de Milho (1) + Diesel (2)	1,04235	0,18882	-0,11246	-6,90E-04	0,98602
Biodiesel de Soja Metílico (1) + Diesel (2)	1,04426	0,06579	-0,01568	$-7,19 \times 10^{-4}$	0,9999
Biodiesel de Soja Etfílico (1) + Diesel (2)	1,044	0,06131	-0,01683	$-7,18 \times 10^{-4}$	0,9999
$u \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$					
Biodiesel de Soja Metílico (1) + Diesel (2)	2397,83	58,73	-8,34	-3,52	0,9996
Biodiesel de Soja Etfílico (1) + Diesel (2)	2394,74	47,72	-7,79	-3,51	0,9995
Biodiesel de Linhaça (1) + Diesel (2)	2408,07	62,64	0	-3,56	0,9996
Óleo Vegetal de Linhaça (1) + Biodiesel de Linhaça (2)	2400,14	119,48	-62,47	-3,36	0,9985
Óleo Vegetal de Linhaça (1) + Diesel (2)	2375,35	243,83	-144,11	-3,43	0,9932
$K_s \cdot 10^7 \text{ (m.s}^2 \cdot \text{Kg}^{-1}\text{)}$					
Biodiesel de Soja Metílico (1) + Diesel (2)	-6.55×10^{-10}	-1.29×10^{-10}	3.14×10^{11}	4.44×10^{-12}	0,9931
Biodiesel de Soja Etfílico (1) + Diesel (2)	-6.74×10^{-10}	-1.12×10^{-10}	2.96×10^{11}	4.50×10^{-12}	0,9938
Biodiesel de Linhaça (1) + Diesel (2)	-6,09700	-1,29086	0,36389	0,04287	0,99467
Óleo Vegetal de Linhaça (1) + Biodiesel de Linhaça (2)	-4,30788	-1,61914	0,89219	0,03406	0,99172

Óleo Vegetal de Linhaça (1) + Diesel (2)	-4,77374	-3,94857	2,45883	0,03812	0,9737
$\beta \cdot 10^{-7}(\text{Pa})$					
Biodiesel de Soja Metílico (1) + Diesel (2)	$4,18 \times 10^{-1}$	$2,32 \times 10^{-2}$	$-3,63 \times 10^3$	$-8,94 \times 10^{-4}$	0,9982
Biodiesel de Soja Etílico (1) + Diesel (2)	$4,15 \times 10^{-1}$	$2,01 \times 10^{-2}$	$-3,95 \times 10^3$	$-8,84 \times 10^{-4}$	0,9983
Biodiesel de Linhaça (1) + Diesel (2)	0,42458	-0,00513	0,02501	-9,17E-04	0,9987
Óleo Vegetal de Linhaça (1) + Biodiesel de Linhaça (2)	0,45696	-0,02249	0,04303	-9,54E-04	0,99799
Óleo Vegetal de Linhaça (1) + Diesel (2)	0,43046	-0,05233	9,02E-02	-9,27E-04	0,99227

Tabela 8: Constantes de regressão da viscosidade.

Sistemas	A	B	C	R ²
Biodiesel de Linhaça (1) + Diesel (2)	-5,793	2031,233	0,614	0,998
Óleo Vegetal de Linhaça (1) + Biodiesel de Linhaça (2)	-9,484	3253,483	2,562	0,987
Óleo Vegetal de Linhaça (1) + Diesel (2)	-10,398	3315,549	3,284	0,991
Biodiesel de Milho(1) + Diesel (2)	-5,642	0,630	2000,431	0,994
Óleo Vegetal de Milho (1) + Biodiesel de Milho (2)	-8,845	2,342	3123,424	0,994
Óleo Vegetal de Milho (1) + Diesel (2)	-9,726	3,057	3175,992	0,995

4.3.1 Métodos Preditivos - Densidade

Para a predição da densidade do diesel e dos biodieselos estudados foram utilizadas as variações do modelo GCVOL explicadas anteriormente, saber: GCVOL (original), GCVOL-OL-60 e GCVOL-Pratas. Já a predição dos óleos vegetais foi realizada apenas com o modelo GCVOL-OL-60, método já utilizado para esse tipo de compostos em trabalhos anteriores realizados pelo nosso grupo de pesquisa (NOGUEIRA *et al*, 2012).

Para a predição da densidade do diesel foram considerados apenas os grupos C7 ao C18, visto que são os hidrocarbonetos de maior composição dentro diesel (como observado na Tabela 4), sendo, portanto, necessário a normalização dos valores da composição. Além disso, todos foram considerados alcanos de cadeia linear. Por esse motivo, a utilização do modelo GCVOL-Pratas torna-se dispensável, visto que a sua diferença para o modelo original do GCVOL é a revisão do grupo “CH=”, presente apenas em hidrocarbonetos insaturados.

O resultado das predições foi comparado com os valores experimentais pelo conceito de erro absoluto (EA) e erro absoluto médio (EAM), descritos pelas equações a seguir:

$$EA = 100 \left| \frac{M_{exp} - M_{calc}}{M_{exp}} \right| \quad (4.3)$$

$$EAM = 100 \sum_n \left| \frac{M_{exp,n} - M_{calc,n}}{M_{exp,n}} \right| (\%) \quad (4.4)$$

onde M é uma propriedade qualquer.

O valor do erro absoluto e do erro absoluto médio para a predição da densidade de todos os compostos pseudo-puros são apresentados nas Tabelas 9 e 10:

Tabela 9: EA e EAM para a predição da densidade do diesel e dos biodiesel de linhaça e milho.

Biodiesel Metílico de Linhaça						
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	EAM
GCVOL	0,10%	0,34%	0,59%	0,83%	1,09%	0,59%
GCVOL-OL-60	0,20%	0,37%	0,50%	0,60%	0,67%	0,47%
GCVOL-Pratas	0,24%	0,14%	0,04%	0,06%	0,18%	0,13%
Biodiesel Metílico de Milho						
	293,15	313,15	333,15	353,15	373,15	EAM
GCVOL	0,02%	0,50%	1,00%	1,46%	1,94%	0,98%
GCVOL-OL-60	0,16%	0,48%	0,68%	0,71%	0,66%	0,54%
GCVOL-Pratas	0,29%	0,08%	0,17%	0,39%	0,63%	0,31%
Diesel						
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	EAM
GCVOL	8,26%	8,34%	8,41%	8,46%	8,49%	8,39%
GCVOL-OL-60	7,95%	8,15%	8,34%	8,50%	8,64%	8,31%

Tabela 10: EA e EAM para a predição da densidade dos biodieseis de soja metílico e etílico.

Biodiesel de Metílico de Soja								
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	EAM	
GCVOL	0,11%	0,36%	0,61%	0,87%	1,12%	1,37%	0,74%	
GCVOL-OL-60	0,21%	0,38%	0,51%	0,60%	0,66%	0,67%	0,50%	
GCVOL-Pratas	0,25%	0,15%	0,05%	0,05%	0,16%	0,26%	0,16%	
Biodiesel de Etílico de Soja								
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	EAM	
GCVOL	0,38%	0,15%	0,08%	0,33%	0,56%	0,81%	0,39%	
GCVOL-OL-60	0,32%	0,17%	0,04%	0,05%	0,11%	0,14%	0,14%	
GCVOL-Pratas	0,72%	0,63%	0,54%	0,44%	0,34%	0,23%	0,49%	

Todos os modelos utilizados para a predição da densidade dos biodieseis apresentaram boa concordância com os dados experimentais, revelando valor máximo de erro absoluto médio de 0,98%, quando o método GCVOL foi utilizado para a predição do biodiesel metílico de milho. O modelo GCVOL-Pratas revelou o menor valor de EAM para os biodieseis de linhaça, milho e soja metílico, enquanto o modelo GCVOL-OL-60 apresentou-se mais adequado para o biodiesel de soja etílico. A predição da densidade do diesel revelou os maiores valores de EAM dos compostos analisados. O método que apresentou os menores valores de EAM foi o modelo GCVOLL-OL-60.

Os modelos que apresentaram maior precisão foram utilizados para predizer a densidade das misturas de biodiesel e diesel. Os valores de EA e EAM são apresentados nas tabelas a seguir:

Tabela 11: EA e EAM para a predição da densidade das misturas de biodiesel de linhaça + diesel e biodiesel de milho + diesel.

Biodiesel de Linhaça + Diesel					
x_1	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0,073	7,5%	7,7%	7,8%	8,0%	8,1%
0,151	6,9%	7,1%	7,3%	7,4%	7,6%
0,231	6,3%	6,5%	6,7%	6,8%	7,0%
0,316	5,7%	5,9%	6,0%	6,2%	6,3%
0,41	5,0%	5,1%	5,3%	5,4%	5,5%
0,513	4,1%	4,3%	4,4%	4,5%	4,7%
0,617	3,3%	3,4%	3,5%	3,7%	3,8%
0,711	2,5%	2,7%	2,8%	2,9%	3,0%
0,859	1,1%	1,2%	1,3%	1,4%	1,5%
Biodiesel de Milho + Diesel					
x_1	293,15	313,15	333,15	353,15	373,15
0,068	7,6%	8,0%	8,3%	8,5%	8,7%
0,148	7,0%	7,4%	7,7%	7,9%	8,1%
0,225	6,5%	6,8%	7,1%	7,3%	7,5%
0,318	5,7%	6,1%	6,4%	6,6%	6,8%
0,41	5,0%	5,3%	5,6%	5,8%	6,0%
0,505	4,2%	4,5%	4,8%	5,0%	5,2%
0,611	3,2%	3,6%	3,8%	4,1%	4,3%
0,738	2,1%	2,4%	2,7%	2,9%	3,1%
0,864	1,0%	1,2%	1,5%	1,7%	2,0%

Tabela 12: EA e EAM para a predição da densidade das misturas de biodiesel de soja metílico + diesel e biodiesel de soja etílico + diesel.

Biodiesel de Soja Metílico + Diesel						
x ₁	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15
0,093	7,3%	7,5%	6,0%	8,6%	8,0%	8,1%
0,228	6,3%	6,5%	4,6%	7,6%	7,0%	7,1%
0,403	5,0%	5,1%	2,6%	6,2%	5,6%	5,7%
0,53	3,9%	4,1%	1,3%	5,2%	4,5%	4,6%
0,619	3,2%	3,3%	0,6%	4,4%	3,7%	3,8%
0,791	1,7%	1,8%	1,3%	2,8%	2,1%	2,3%
Biodiesel de Soja Etílico + Diesel						
x ₁	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15
0,093	7,3%	7,5%	7,7%	7,9%	8,0%	8,1%
0,218	6,4%	6,6%	6,8%	6,9%	7,1%	7,2%
0,307	5,8%	5,9%	6,1%	6,3%	6,4%	6,5%
0,506	4,1%	4,3%	4,5%	4,6%	4,7%	4,8%
0,606	3,3%	3,5%	3,6%	3,7%	3,8%	3,9%
0,787	1,7%	1,8%	2,0%	2,1%	2,2%	2,2%

Pode-se observar que os valores de EAM diminuem a medida que a fração molar do biodiesel se aproxima da unidade, visto que as predições feitas para os componentes puros revelaram valores bem melhores para os biodieseis do que para o diesel.

4.3.2 Métodos Preditivos - Viscosidade

O método de contribuição de grupos proposto por Sastri-Rao foi utilizado para a predição da viscosidade do diesel e dos biodieseis de linhaça e milho. Complementar a isso, o método de Ceriani foi utilizado para predizer a viscosidade dos biodieseis supramencionados. Já os óleos vegetais, tiveram a viscosidade predita pelo método proposto por Rabelo et al (2000).

O erro absoluto e o erro absoluto médio das predições são apresentados nas tabelas a seguir:

Tabela 13: EA e EAM para a predição da viscosidade dos componentes pseudo-puros do sistema de linhaça e diesel.

Composto	293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K	EAM
Biodiesel de Linhaça (Sastri-Rao)	0,89%	5,43%	8,65%	10,44%	11,67%	7,41%
Biodiesel de Linhaça (Ceriani)	3,57%	2,35%	1,77%	2,03%	2,38%	2,42%
Óleo Vegetal de Linhaça (Rabelo et al.)	15,58%	14,52%	14,34%	14,65%	15,07%	14,83 %
Diesel (Sastri-Rao)	2,46%	3,95%	4,23%	3,63%	2,41%	3,34%

Tabela 14: EA e EAM para a predição da viscosidade dos componentes pseudo-puros do sistema milho.

Composto	293,15 K	313,15 K	333,15 K	353,15 K	373,15 K	EAM
Biodiesel de Milho (Sastri-Rao)	8,15%	0,62%	1,15%	3,36%	6,71%	4,00%
Biodiesel de Milho (Ceriani)	10,9%	7,9%	7,6%	10,8%	9,1%	9,27%
Óleo Vegetal de Milho (Rabelo et al.)	4,91%	5,32%	7,91%	11,09%	14,15%	8,68%

O método de contribuição de grupos proposto por Sastri-Rao apresentou boa predição da viscosidade do diesel puro, revelando um valor máximo de EA de 4,23%. Já para a predição da viscosidade dos biodieselos, os modelos utilizados se alternaram quanto a precisão: para o biodiesel de linhaça, o modelo de Ceriani mostrou-se mais preciso com valor de EAM de 2,42%; já para o biodiesel de milho o modelo de Sastri-Rao apresentou valores menores de erro absoluto, revelando um valor de EAM de 4%. Para o óleo vegetal de linhaça e o óleo vegetal de milho a equação proposta por Rabelo et al (2000), foi utilizada para a predição da viscosidade, e não apresentou boa concordância com os valores experimentais. O valor máximo de EA obtido foi de 15,57% para o óleo vegetal de linhaça e 14,15% para o óleo vegetal de milho.

4.2.3 Métodos Preditivos – Velocidade do Som

Para a predição da velocidade do som foram usados dois métodos de predição: um modelo de contribuição de grupos e um modelo de contribuição atômica. Ambos os métodos apresentaram baixos valores de EAM para os biodieselos, com exceção do biodiesel de soja etílico que, para o método atômico, apresentou um valor máximo de EA de 15,09%. Pode-se observar também que para o biodiesel de linhaça o método de contribuição de grupos

apresentou um valor médio de EAM menor do que o valor apresentado pelo método de contribuição atômico. O método de contribuição atômica também foi utilizado para a predição da velocidade do som do diesel, apresentando valor máximo de EA de 5,45%. Todos os valores de EA e EAM são apresentados nas tabelas a seguir:

Tabela 15: EA e EAM para a predição da velocidade do som dos biodiesels de soja metílico e etílico.

Composto	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	AAE
Biodiesel de Soja Metílico (contribuição atômica)	0,45%	0,08%	0,50%	0,82%	1,02%	1,13%	0,67%
Biodiesel de Soja Metílico (contribuição de grupos)	1,01%	0,57%	0,24%	0,02%	0,09%	0,11%	0,34%
Biodiesel de Soja Etílico (contribuição atômica)	13,79%	14,23%	14,57%	14,83%	15,01%	15,10%	14,59%
Biodiesel de Soja Etílico (contribuição de grupos)	2,49%	2,06%	14,83%	1,54%	1,41%	1,41%	3,96%

Tabela 16: EA e EAM para a predição da velocidade do som do diesel e do biodiesel de linhaça.

Composto	293,15K	303,15K	313,15K	323,15K	333,15K	AAE (%)
Biodiesel de Linhaça (contribuição atômica)	0,58%	0,04%	0,38%	0,69%	0,90%	0,52%
Biodiesel de Linhaça (contribuição de grupos)	0,88%	0,44%	0,11%	0,11%	0,23%	0,35%
Óleo Vegetal de Linhaça (contribuição atômica)	6,16%	5,66%	5,25%	4,92%	4,69%	5,34%
Diesel (contribuição atômica)	3,31%	3,86%	4,33%	4,75%	5,10%	4,27%

4.2.5 Propriedades em Excesso

Para os sistemas de biodiesel de soja (metílico e etílico) + diesel também foram estudados o volume em excesso (ΔV^E) e o desvio de velocidade do som (Δu), calculados de acordo com as equações 4.5 e 4.6:

$$V^E = \sum_{i=1}^2 x_i M_i (\rho^{-1} - \rho_i^{-1}) \quad (4.5)$$

$$\Delta u = u - \sum_{i=1}^2 x_i u_i \quad (4.6)$$

As Figuras 11 e 12 apresentam o comportamento dessas propriedades com a composição da mistura. Os valores mais das propriedades em excesso encontram-se detalhados no APÊNDICE C.

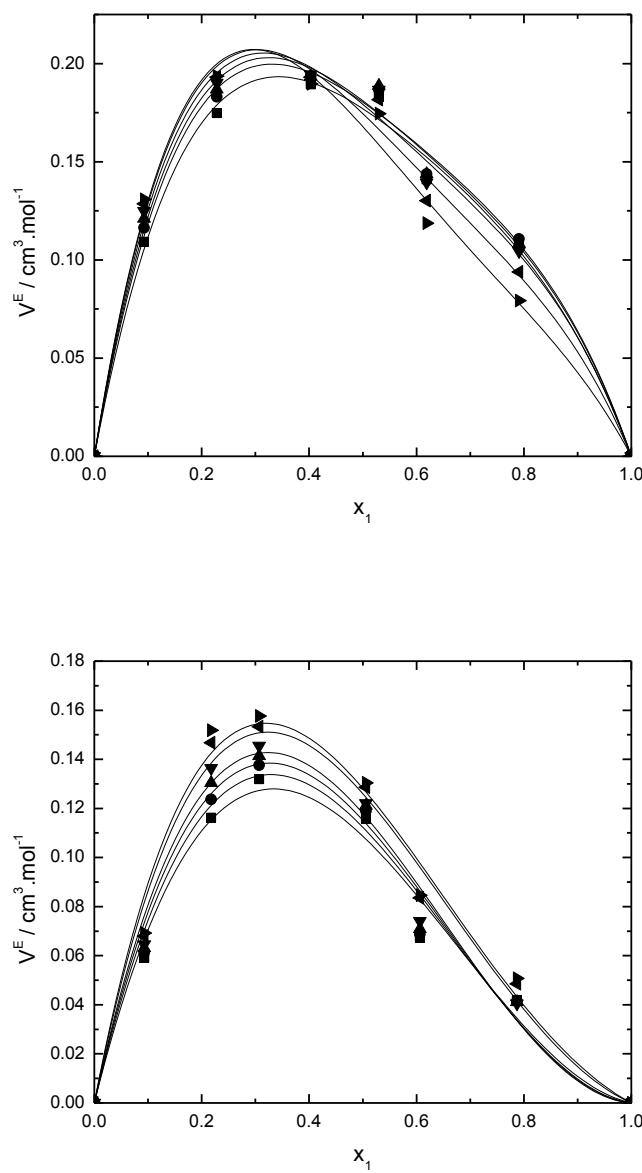


Figura 11: Efeito da fração molar no volume em excesso (V^E) para as misturas de (a) biodiesel de soja metílico (1) + diesel (2); (b) biodiesel de soja etílico (1) + diesel (2). (■) 293.15 K; (●) 303.15 K; (▲) 313.15 K; (▼) 323.15 K; (◀) 333.15 K; (►) 343.15 K.

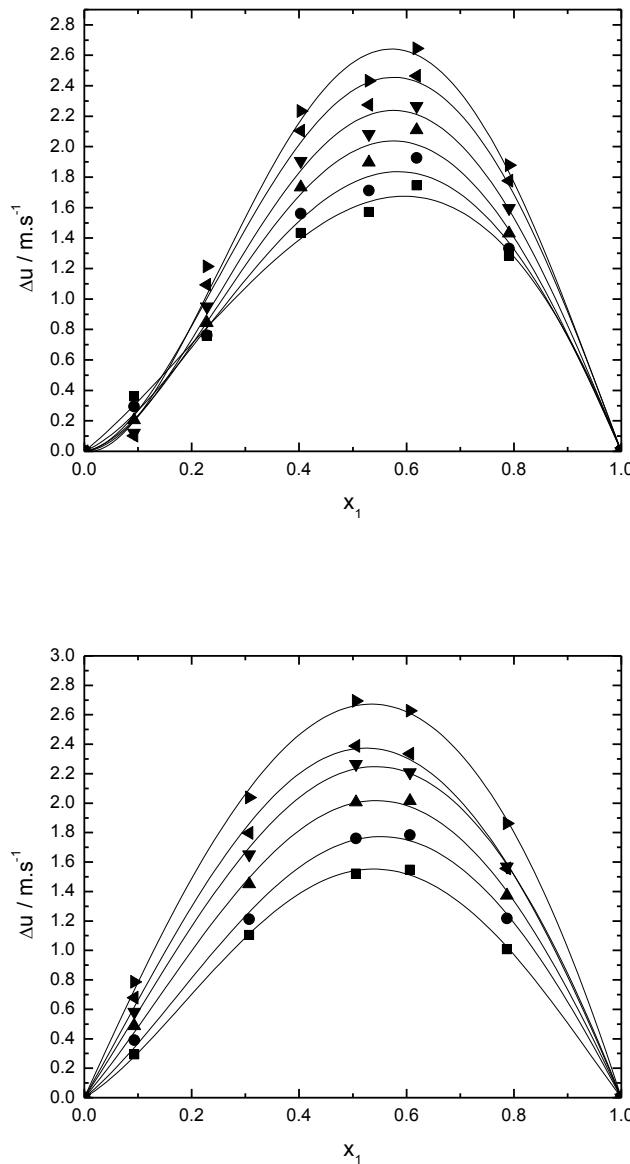


Figura 12: Desvios de velocidade do som (Δu) para as misturas de (a) biodiesel de soja metílico (1) + diesel (2); (b) biodiesel de soja etílico (1) + diesel (2). (■) 293.15 K; (●) 303.15 K; (▲) 313.15 K; (▼) 323.15 K; (◀) 333.15 K; (►) 343.15 K.

Pode-se observar, a partir das Figuras 11 e 12 que o volume em excesso molar apresentou um domo positivo, o que reflete um comportamento expansivo da mistura, ou seja, as forças eletrostáticas repulsivas prevalecem em relação às forças atrativas. Em outras palavras, valores positivos de volume em excesso indicam que o volume real do sistema multicomponente é superior ao volume que esses mesmos componentes teriam em uma solução ideal, onde as forças de interação entre A-A, B-B e A-B são iguais.

Esse comportamento também é observado ao se avaliar os desvios de velocidade do som. Um domo positivo implica em uma compressibilidade negativa, ou seja, com o processo de mistura é promovida uma expansão do sistema.

Além disso, os valores de volume em excesso e do desvio de velocidade do som foram correlacionados pela série polinomial de Redlich-Kister, com seus parâmetros apresentados na Tabela 17:

Tabela 17: Constantes de regressão para o volume molar em excesso e para o desvio de velocidade do som.

	293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K
V^E						
Biodiesel de Soja Metílico (1) + Diesel (2)						
A ₀	0,7081	0,7140	0,7243	0,7170	0,6980	0,6716
A ₁	-0,3545	-0,3785	-0,4096	-0,4517	-0,5252	-0,6070
A ₂	0,3880	0,4560	0,4723	0,4945	0,4871	0,4499
R ²	0,9927	0,9927	0,9915	0,9909	0,9897	0,9884
Biodiesel de Soja Etílico (1) + Diesel (2)						
A ₀	0,4348	0,4493	0,4609	0,4718	0,5039	0,5127
A ₁	-0,4141	-0,4489	-0,4742	-0,4974	-0,4966	-0,5095
A ₂	0,026	0,0283	0,0355	0,0404	0,0897	0,1138
R ²	0,9758	0,9763	0,9779	0,9807	0,9815	0,979
Δu						
Biodiesel de Soja Metílico 1 (1) + Diesel (2)						
A ₀	6,403	7,0547	7,868	8,6327	9,4744	10,2061
A ₁	2,983	3,3566	3,6745	4,151	4,4996	4,8821
A ₂	-0,5809	-2,1735	-3,6041	-4,3227	-4,5335	-5,8520
R ²	0,9946	0,9937	0,9954	0,9952	0,9931	0,9863
Biodiesel de Soja Etílico (1) + Diesel (2)						
A ₀	6,1404	6,8822	7,8635	8,7775	9,3189	10,4746
A ₁	1,637	3,8789	4,1183	4,3199	3,8247	4,5043
A ₂	-2,9599	-5,1303	-5,7199	-5,5506	-6,2309	-5,5623
R ²	0,997	0,9035	0,8891	0,8968	0,8888	0,9008

5. CONCLUSÃO

Nesse trabalho, foram coletados dados de densidade, viscosidade e velocidade do som de misturas binários contendo diesel, biodiesel e óleo vegetal em diversas temperaturas e à pressão ambiente, de sistemas de linhaça metílico, milho metílico e soja etílico e metílico. Para todos os sistemas estudados, a densidade e a velocidade do som apresentaram decréscimo linear com a temperatura da mistura e um crescimento polinomial de segunda ordem a medida que a composição do componente mais denso aumenta. Já os valores de viscosidade revelaram um decaimento exponencial, como previsto pela equação de Andrade. Complementar a esses dados, os valores experimentais de densidade e velocidade do som foram utilizados para calcular a compressibilidade isentrópica e o módulo de Bulk das misturas.

Todas as propriedades foram correlacionadas com a temperatura e a fração molar (ou mássica) e revelaram boa concordância com as equações propostas, apresentando valores de R^2 superiores a 0,98 para todos os sistemas.

Foram testados alguns modelos para a predição das propriedades supramencionadas. Para a predição da densidade do diesel e dos biodieseis foram utilizadas algumas variações do modelo GCVOL: GCVOL (original), GCVOL-OL-60 e GCVOL-Pratas. Já a predição dos óleos vegetais foi realizada apenas com o modelo GCVOL-OL-60. Os modelos utilizados para a predição dos biodieseis mostraram-se bastante precisos revelando valor máximo de erro absoluto médio de 0,98%, quando o método GCVOL foi utilizado para a predição do biodiesel metílico de milho. O modelo GCVOL-Pratas revelou o menor valor de EAM para os biodieseis de linhaça, milho e soja metílico, enquanto o modelo GCVOL-OL-60 apresentou-se mais adequado para o biodiesel de soja etílico. Já a predição do diesel revelou valores de EAM um pouco superior. O GCVOL-OL-60 foi o método que obteve melhor relação com os dados experimentais. Posteriormente, os melhores modelos foram utilizados para predizer a densidade das misturas, revelando melhores resultados quando a fração molar do biodiesel se aproximava da unidade.

Para a predição da viscosidade do diesel e dos biodieseis o método de contribuição de grupos proposto por Sastri-Rao foi utilizado. Complementar a isso, o método de Ceriani foi utilizado para predizer a viscosidade dos biodieseis supramencionados. Já os óleos vegetais, tiveram a viscosidade predita pelo método proposto por Rabelo *et al* (2000). Para o diesel, o modelo de Sastri-Rao revelou-se satisfatório, apresentando valor máximo de EA de 4,23%. Na

predição da viscosidade dos biodiesel o modelo de Ceriani mostrou-se mais preciso para o biodiesel de linhaça e o modelo de Sastri-Rao revelou maior exatidão quando utilizado no biodiesel de milho. A predição dos óleos vegetais, feita pela equação proposta por Rabelo *et al* (2000) revelou valor máximo de EA de 15,57% para o óleo vegetal de linhaça e 14,15% para o óleo vegetal de milho.

Para a predição da velocidade do som utilizados um método de contribuição de grupos e outro de contribuição atômica. Ambos apresentaram bons valores de EAM, com exceção do biodiesel de soja etílico que revelou um valor de EA máximo de 15%, para o método de contribuição atômico.

Além disso, foram avaliados o volume em excesso e os desvios de velocidade do som das misturas de biodiesel de soja metílico + diesel e biodiesel de soja etílico + diesel. O volume em excesso apresentou um domo positivo, o que reflete um comportamento expansivo da mistura. Os valores das propriedades em excesso apresentaram ótima concordância com a equação de Redlich-Kister.

REFERÊNCIAS

- ALLEN, C. A. W. et al. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. **Fuel**, v. 78, p. 1319–1326, 1999.
- 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, p. 877–880, 2008b.
- BAROUTIAN, S. et al. Viscosities and Densities of Binary and Ternary Blends of Palm Oil + Palm Biodiesel + Diesel Fuel at Different Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, p. 504–507, 2010.
- CERIANI, R. et al. Group Contribution Model for Predicting Viscosity of Fatty Compounds. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, p. 965–972, 2007.
- CERIANI, R.; GONC, C. B.; COUTINHO, A. P. Prediction of Viscosities of Fatty Compounds and Biodiesel by Group Contribution. p. 3712–3717, 2011.
- CERIANI, R.; GONÇALVES, C. B.; COUTINHO, J. A. P. Prediction of Viscosities of Fatty Compounds and Biodiesel by Group Contribution. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 3712–3717, 2011.
- CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. **AIChE J.**, v. 40, p. 1697–1710, 1994.
- CUNHA, D. L. et al. An atomic contribution model for the prediction of speed of sound. **Fluid Phase Equilibria**, v. 358, p. 108–113, nov. 2013.
- DARIDON, J. et al. Novel data and a group contribution method for the prediction of the speed of sound and isentropic compressibility of pure fatty acids methyl and ethyl esters. **Fuel**, v. 105, p. 466–470, 2013.
- DIXIT, S.; KANAKRAJ, S.; REHMAN, A. Linseed oil as a potential resource for bio-diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4415–4421, set. 2012.
- 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. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, n. 12, p. 2576–2582, 1991.
- FEITOSA, F. 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, p. 3909–3914, 2010.
- FIORESE, D. A. et al. Metodologia experimental para avaliação de custos de produção e utilização de biodiesel : estudo de caso de quatro ésteres metílicos e óleo diesel comercial

Experimental methodology for assessing the cost of biodiesel production and use biodiesel : a case. **Ciência Rural**, v. 41, n. 11, p. 1921–1926, 2011.

FORTIN, T. J. et al. Advanced calibration, adjustment, and operation of a density and sound speed analyzer. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 57, p. 276–285, fev. 2013.

FREITAS, S. V.D. et al. Application of Wada's group contribution method to the prediction of the speed of sound of biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 1365–1370, 2013a.

FREITAS, S. V.D. et al. Measurement and prediction of the speed of sound of biodiesel fuels. **Fuel**, v. 103, n. 2, p. 1018–1022, jan. 2013b.

FREITAS, S. V.D. et al. Measurement and prediction of speeds of sound of fatty acid ethyl esters and ethylic biodiesels. **Fuel**, v. 108, p. 840–845, jun. 2013c.

GARBELOTTO, P. **Solventes Industriais - Seleção, Formulação e Aplicação**. 1a Edição ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2007. p. 420

GARDAS, R.; COUTINHO, J. Estimation of speed of sound of ionic liquids using surface tensions and densities: A volume based approach. **Fluid Phase Equilibria**, v. 267, p. 188–192, 2008.

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.

HOEKMAN, S. K.; ROBBINS, C. Review of the effects of biodiesel on NOx emissions. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 237–249, abr. 2012.

HUBER, M. L. et al. Model for the Thermodynamic Properties of a Biodiesel Fuel. **Energy & Fuels**, v. 23, 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, p. 408–412, 2003.

KAY, W. B. Density of hydrocarbon gases and vapors at high temperature and pressure. **Ind. Eng. Chem.**, v. 28, p. 1014–1019, 1936.

KNOTHE, G. et al. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LEITE, R. C. DE C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no brasil. **Novos Estudos - CEBRAP**, v. 78, p. 15–21, 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. BIODIESEL: PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

LOPES, A. F. G. et al. Speed of sound in pure fatty acid methyl esters and biodiesel fuels. **Fuel**, v. 116, p. 242–254, jan. 2014.

MARTÍNEZ, G. et al. Fuel properties of biodiesel from vegetable oils and oil mixtures. Influence of methyl esters distribution. **Biomass and Bioenergy**, v. 63, p. 22–32, abr. 2014.

MARTINS, A. M. DE G. **Avaliação das propriedades físico-químicas de sistemas diesel aditivados com óleo vegetal**. [s.l.] UFRN, 2011.

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**, p. 153–157, 2011.

MESQUITA, F. M. R. et al. Viscosities and viscosity deviations of binary mixtures of biodiesel + petrodiesel (or n-hexadecane) at different temperatures. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 03, p. 653–664, 2012.

MESQUITA, F. M. R. et al. Experimental density data and excess molar volumes of coconut biodiesel + n-hexadecane and coconut biodiesel + diesel at different temperatures. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 02, p. 543–551, 2014.

NABI, M. N.; HOQUE, S. N. Biodiesel production from linseed oil and performance study of a diesel engine with diesel bio-diesel. **Journal of Mechanical Engineering**, v. 39, n. 1, p. 40 – 44, 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.

NOGUEIRA, C. A. J. 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, p. 5305–5310, 2010.

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

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.

PARENTE, R. 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, 2011.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. **The properties of gases and liquids**. Fifth Edit ed. New York: McGraw-Hill Education, 2001.

- POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393–5398, nov. 2007.
- PRATAS, M. J. et al. Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters. **Journal of Chemical & Engineering Data**, p. 3983–3990, 2010.
- PRATAS, M. J. et al. Biodiesel Density : Experimental Measurements and Prediction Models. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 2333–2340, 2011.
- PULLEN, J.; SAEED, K. Factors affecting biodiesel engine performance and exhaust emissions – Part I: Review. **Energy**, v. 72, p. 1–16, ago. 2014.
- RABELO, J. et al. Viscosity prediction for fatty systems. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 12, p. 1255–1262, 2000.
- REDLICH, O.; KISTER, A. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 345–348, 1948.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**. 4th ed ed. Boston, MA: McGraw-Hill Education, 1987. v. 123p. 753
- SILITONGA, A. S. et al. Overview properties of biodiesel diesel blends from edible and non-edible feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 346–360, jun. 2013.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7th editio ed. New York: McGraw Hill Higher Education, 2005. v. 27p. 584
- SUAREZ, P. A. Z. et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 768–775, 2009.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no brasil. **Quim. Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068–2071, 2007.
- TAT, M. E. et al. The speed of sound and isentropic bulk modulus of biodiesel at 21 C from atmospheric pressure to 35 MPa. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 3, p. 285–289, 2000.
- TAT, M. E.; VAN GERPEN, J. H. Effect of temperature and pressure on the speed of sound and isentropic bulk modulus of mixtures of biodiesel and diesel fuel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 11, 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.
- WADA, Y. On the relation between compressibility and molal volum of organic liquids. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 4, p. 280–3, 1949.

WELTY, J. R. et al. **Fundamentals of Momentum, heat, and Mass Transfer**. 5th Ed. ed.
[s.l.] John Wiley & Sons, 2008. v. 1

APÊNDICE A - DADOS EXPERIMENTAIS – SISTEMAS BINÁRIOS

A.1. Valores Experimentais da densidade, viscosidade e velocidade do som

Tabela A. 1: Dados experimentais de viscosidade, densidade e velocidade do som do sistema binário (w_1 biodiesel de linhaça + $(1 - w_1)$ diesel) com a temperatura variando entre 293,15 e 333,15 K em passos de 10K.

w_1	x_1	T/K= 293,15	T/K= 303,15	T/K= 313,15	T/K= 323,15	T/K= 333,15
$\mu/\text{mPa}\cdot\text{s}$						
0,107	0,073	3,3285	2,637	2,1464	1,7892	1,5174
0,214	0,151	3,5335	2,7911	2,2686	1,8862	1,5978
0,315	0,231	3,7417	2,9489	2,3941	1,9895	1,6842
0,414	0,316	3,9759	3,1265	2,5374	2,1045	1,779
0,516	0,41	4,2551	3,3437	2,703	2,2399	1,8905
0,617	0,513	4,5552	3,5693	2,8811	2,3824	2,0091
0,712	0,617	4,8565	3,7974	3,0587	2,5234	2,1235
0,79	0,711	5,1607	4,0329	3,2429	2,6725	2,2469
0,903	0,859	5,4698	4,2649	3,4285	2,8239	2,3721
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$						
0,107	0,073	0,8379	0,8309	0,8238	0,8167	0,8095
0,214	0,151	0,843	0,8359	0,8288	0,8217	0,8145
0,315	0,231	0,8479	0,8408	0,8336	0,8265	0,8193
0,414	0,316	0,8527	0,8456	0,8384	0,8313	0,8241
0,516	0,41	0,858	0,8508	0,8436	0,8364	0,8293
0,617	0,513	0,8632	0,856	0,8488	0,8416	0,8344
0,712	0,617	0,8683	0,8611	0,8539	0,8466	0,8394
0,79	0,711	0,8733	0,8661	0,8588	0,8516	0,8444
0,903	0,859	0,8782	0,8709	0,8637	0,8564	0,8492
$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$						
0,107	0,073	1372,16	1334,97	1298,41	1262,54	1227,37
0,214	0,151	1375,98	1339,06	1302,7	1267,06	1232,06
0,315	0,231	1380,19	1343,31	1307,09	1271,59	1236,72
0,414	0,316	1384,35	1347,64	1311,59	1276,23	1241,5
0,516	0,41	1390,27	1354,27	1318,68	1283,6	1249,08
0,617	0,513	1394,51	1358,14	1322,39	1287,32	1252,87
0,712	0,617	1399,33	1363,14	1327,56	1292,66	1258,4
0,79	0,711	1404,3	1368,21	1332,71	1297,86	1263,67
0,903	0,859	1409,35	1373,35	1338,04	1303,36	1269,33

Tabela A. 2: Dados experimentais de viscosidade, densidade e velocidade do som do sistema binário (w_1 óleo vegetal de linhaça + $(1 - w_1)$ biodiesel de linhaça) com a temperatura variando entre 293,15 e 333,15 K em passos de 10K.

w_1	x_1	T/K= 293,15	T/K= 303,15	T/K= 313,15	T/K= 323,15	T/K= 333,15
$\mu/\text{mPa}\cdot\text{s}$						
0,102	0,037	7,2947	5,601	4,4411	3,6038	2,9932
0,201	0,078	9,3107	7,0557	5,5161	4,4365	3,6475
0,303	0,127	11,447	8,5847	6,6421	5,3165	4,3058
0,404	0,185	14,1141	10,4251	7,9697	6,2853	5,0876
0,499	0,25	17,4741	12,7181	9,6199	7,5108	6,0204
0,607	0,341	22,5553	16,14	12,024	9,2666	7,3483
0,704	0,443	28,5472	20,0872	14,7681	11,2452	8,8143
0,803	0,577	36,6802	25,3601	18,3401	13,7803	10,667
0,901	0,753	47,6381	32,2891	22,9552	16,9621	12,964
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$						
0,102	0,037	0,8868	0,8796	0,8724	0,8652	0,858
0,201	0,078	0,8915	0,8844	0,8772	0,87	0,8629
0,303	0,127	0,8949	0,8877	0,8807	0,8736	0,8665
0,404	0,185	0,8985	0,8915	0,8844	0,8773	0,8703
0,499	0,25	0,902	0,8949	0,8879	0,8809	0,874
0,607	0,341	0,9061	0,8991	0,8921	0,8852	0,8783
0,704	0,443	0,9098	0,9028	0,8959	0,889	0,8822
0,803	0,577	0,9135	0,9065	0,8997	0,8928	0,8861
0,901	0,753	0,9172	0,91	0,9031	0,8964	0,8901
$u/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$						
0,102	0,037	1419,99	1384,39	1349,48	1315,2	1281,54
0,201	0,078	1426,51	1391,25	1356,6	1322,61	1289,28
0,303	0,127	1431,8	1396,71	1362,24	1328,48	1295,35
0,404	0,185	1436,89	1402,01	1367,83	1334,31	1301,41
0,499	0,25	1442,22	1407,59	1373,63	1340,36	1307,74
0,607	0,341	1448,51	1414,1	1380,37	1347,39	1315,03
0,704	0,443	1454,16	1420,06	1386,57	1353,79	1321,68
0,803	0,577	1460,04	1426,09	1392,85	1360,31	1328,5
0,901	0,753	1466,05	1432,29	1399,31	1367,03	1335,3

Tabela A. 3: Dados experimentais de viscosidade, densidade e velocidade do som do sistema binário (w_1 óleo vegetal de linhaça + $(1 - w_1)$ diesel) com a temperatura variando entre 293,15 e 333,15 K em passos de 10K.

w_1	x_1	T/K= 293,15	T/K= 303,15	T/K= 313,15	T/K= 323,15	T/K= 333,15
$\mu/\text{mPa}\cdot\text{s}$						
0,107	0,026	4,1877	3,2663	2,6257	2,1612	1,811
0,218	0,057	5,6902	4,3615	3,4522	2,8065	2,3327
0,319	0,093	7,5922	5,7277	4,4627	3,5847	2,9482
0,418	0,136	10,3411	7,6679	5,8902	4,6593	3,7841
0,523	0,193	13,861	10,1042	7,6311	6,0059	4,7957
0,615	0,259	18,206	13,0281	9,7232	7,5095	5,9698
0,714	0,353	24,6411	17,2931	12,7071	9,6764	7,6092
0,812	0,485	33,6982	23,2333	16,7872	12,5841	9,7498
0,902	0,668	45,0751	30,6111	21,753	16,0682	12,2631
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$						
0,107	0,026	0,8417	0,8347	0,8276	0,8206	0,8135
0,218	0,057	0,8508	0,8439	0,8368	0,8299	0,8229
0,319	0,093	0,8595	0,8525	0,8455	0,8386	0,8316
0,418	0,136	0,8683	0,8614	0,8544	0,8475	0,8406
0,523	0,193	0,8771	0,8702	0,8633	0,8564	0,8495
0,615	0,259	0,8853	0,8784	0,8715	0,8647	0,8578
0,714	0,353	0,894	0,8868	0,8801	0,8733	0,8667
0,812	0,485	0,9031	0,8963	0,8896	0,8829	0,8761
0,902	0,668	0,9119	0,9051	0,8982	0,8915	0,8847
$u/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$						
0,107	0,026	1377,73	1340,82	1304,54	1268,98	1234,07
0,218	0,057	1387,83	1351,38	1315,6	1280,48	1246,03
0,319	0,093	1397,56	1361,74	1326,14	1291,44	1257,27
0,418	0,136	1408,01	1372,43	1337,49	1303,29	1269,74
0,523	0,193	1418,03	1382,9	1348,36	1314,48	1281,26
0,615	0,259	1427,7	1392,85	1358,73	1325,27	1292,52
0,714	0,353	1438,7	1404,24	1370,53	1337,53	1305,2
0,812	0,485	1449,81	1415,74	1382,28	1349,65	1317,67
0,902	0,668	1460,18	1426,45	1393,39	1361,08	1329,44

Tabela A. 4: Dados experimentais de viscosidade e densidade do sistema binário (w_1 biodiesel de milho + (1- w_1) diesel) com a temperatura variando entre 293,15 e 373,15 K em passos de 20K.

w_1	x_1	T/K = 293,15	T/K = 313,15	T/K = 333,15	T/K = 353,15	T/K = 373,15
$\mu / \text{mPa}\cdot\text{s}$						
0,100	0,068	3,3830	2,1754	1,5363	1,1485	0,8897
0,210	0,148	3,6041	2,3011	1,6134	1,2012	0,9275
0,308	0,225	3,8732	2,4614	1,7221	1,2784	0,9880
0,417	0,318	4,1541	2,6259	1,8286	1,3556	1,0444
0,516	0,41	4,4360	2,7940	1,9394	1,4347	1,1042
0,610	0,505	4,7492	2,9738	2,0544	1,5149	1,1644
0,707	0,611	5,0913	3,1749	2,1864	1,6078	1,2332
0,812	0,738	5,5064	3,4164	2,3416	1,7173	1,3141
0,907	0,864	5,9102	3,6917	2,5104	1,8431	1,4060
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$						
0,100	0,068	0,8384	0,8245	0,8103	0,7961	0,7814
0,210	0,148	0,8434	0,8294	0,8151	0,8004	0,7864
0,308	0,225	0,8480	0,8339	0,8197	0,8051	0,7907
0,417	0,318	0,8531	0,8389	0,8247	0,8102	0,7956
0,516	0,41	0,8576	0,8436	0,8293	0,8148	0,8001
0,610	0,505	0,8620	0,8479	0,8338	0,8190	0,8047
0,707	0,611	0,8668	0,8526	0,8385	0,8238	0,8094
0,812	0,738	0,8721	0,8579	0,8436	0,8290	0,8145
0,907	0,864	0,8771	0,8627	0,8483	0,8338	0,8192

Tabela A. 5: Dados experimentais de viscosidade e densidade do sistema binário (w_1 óleo vegetal de milho + (1- w_1) biodiesel de milho) com a temperatura variando entre 293,15 e 373,15 K em passos de 20K.

w_1	x_1	T/K = 293,15	T/K = 313,15	T/K = 333,15	T/K = 353,15	T/K = 373,15
$\mu / \text{mPa}\cdot\text{s}$						
0,107	0,038	7,9159	4,7420	3,1671	2,2826	1,7197
0,200	0,078	9,6839	5,6741	3,7236	2,6654	1,9869
0,306	0,129	12,1850	6,9521	4,4693	3,1197	2,3076
0,400	0,182	15,0082	8,3422	5,2647	3,6264	2,6626
0,502	0,252	18,9262	10,224	6,3143	4,2806	3,0933
0,612	0,346	24,5383	12,8371	7,7252	5,1342	3,6518
0,713	0,455	31,3562	15,8750	9,3108	6,0842	4,2485
0,809	0,587	40,1210	19,6752	11,242	7,2075	5,0100
0,905	0,761	51,2550	24,2131	13,5451	8,5176	5,8442
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$						
0,107	0,039	0,8855	0,8714	0,8573	0,8426	0,8282
0,200	0,078	0,8891	0,8750	0,8608	0,8465	0,8321
0,306	0,129	0,8928	0,8789	0,8648	0,8506	0,8363
0,400	0,182	0,8963	0,8824	0,8684	0,8545	0,8402
0,502	0,252	0,9001	0,8862	0,8724	0,8585	0,8443
0,612	0,346	0,9041	0,8904	0,8766	0,8624	0,8490
0,713	0,455	0,9079	0,8941	0,8807	0,8663	0,8531
0,809	0,587	0,9114	0,8978	0,8844	0,8703	0,8568
0,905	0,761	0,9149	0,9015	0,8883	0,8748	0,8613

Tabela A. 6: Dados experimentais de viscosidade e densidade do sistema binário (w_1 óleo vegetal de milho + (1- w_1) diesel) com a temperatura variando entre 293,15 e 373,15 K em passos de 20K.

w_1	x_1	T/K= 293,15	T/K= 313,15	T/K= 333,15	T/K= 353,15	T/K= 373,15
$\mu / \text{mPa}\cdot\text{s}$						
0,110	0,026	4,2956	2,6849	1,8679	1,3922	1,0548
0,214	0,056	5,7540	3,4783	2,3462	1,7001	1,2911
0,317	0,092	7,7407	4,5373	2,9885	2,1416	1,6083
0,423	0,138	10,5811	5,9656	3,7976	2,6370	1,9553
0,530	0,197	14,5842	7,9360	4,9516	3,3973	2,4636
0,626	0,267	19,5781	10,2800	6,2506	4,1834	2,9909
0,719	0,359	26,2520	13,2961	7,8773	5,1987	3,6670
0,818	0,495	36,3951	17,8052	10,2272	6,5915	4,6088
0,909	0,686	49,4613	23,3033	13,0031	8,1989	5,6528
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$						
0,110	0,026	0,8428	0,8288	0,8148	0,8006	0,7863
0,214	0,056	0,8511	0,8372	0,8233	0,8093	0,7949
0,317	0,092	0,8593	0,8456	0,8317	0,8178	0,8035
0,423	0,138	0,8681	0,8544	0,8408	0,8264	0,8126
0,529	0,197	0,8772	0,8635	0,8498	0,8360	0,8223
0,626	0,267	0,8853	0,8717	0,8583	0,8442	0,8307
0,719	0,359	0,8935	0,8799	0,8665	0,8527	0,8390
0,818	0,495	0,9017	0,8885	0,8749	0,8612	0,8477
0,909	0,686	0,9100	0,8965	0,8830	0,8691	0,8551

Tabela A. 7: Densidade e velocidade do som do sistema binário (w_1 biodiesel de soja metílico + $(1 - w_1)$ diesel) com a temperatura variando entre 293,15 e 343,15 K em passos de 10 K.

w_1	x_1	293,15K	303,15K	313,15K	323,15K	333,15K	343,15K
$\rho / \text{g.cm}^{-3}$							
0,134	0,093	0,8393	0,8322	0,8251	0,8180	0,8109	0,8038
0,310	0,228	0,8478	0,8406	0,8335	0,8264	0,8192	0,8120
0,507	0,403	0,8576	0,8505	0,8433	0,8361	0,8289	0,8217
0,632	0,530	0,8641	0,8569	0,8497	0,8425	0,8353	0,8281
0,712	0,619	0,8684	0,8611	0,8539	0,8467	0,8395	0,8323
0,852	0,791	0,8758	0,8686	0,8613	0,8541	0,8468	0,8396
$u / \text{m.s}^{-1}$							
0,134	0,093	1373,24	1336,1	1299,52	1263,6	1228,38	1193,69
0,310	0,228	1379,91	1343,04	1306,83	1271,3	1236,43	1202,2
0,507	0,403	1388,68	1352,19	1316,33	1281,12	1246,55	1212,58
0,632	0,53	1394,69	1358,4	1322,74	1287,73	1253,33	1219,57
0,712	0,619	1398,97	1362,85	1327,32	1292,41	1258,14	1224,53
0,852	0,791	1406,46	1370,46	1335,1	1300,45	1266,4	1232,96

Tabela A. 8: Densidade e velocidade do som do sistema binário (w_1 biodiesel de soja etílico + $(1 - w_1)$ diesel) com a temperatura variando entre 293,15 e 343,15 K em passos de 10 K.

w_1	x_1	293,15K	303,15K	313,15K	323,15K	333,15K	343,15K
$\rho / \text{g.cm}^{-3}$							
0,141	0,093	0,8391	0,8320	0,8250	0,8179	0,8107	0,8036
0,307	0,218	0,8463	0,8391	0,8320	0,8248	0,8177	0,8105
0,414	0,307	0,8510	0,8438	0,8367	0,8295	0,8223	0,8152
0,620	0,506	0,8604	0,8532	0,8460	0,8388	0,8316	0,8244
0,710	0,606	0,8647	0,8575	0,8503	0,8431	0,8358	0,8286
0,855	0,787	0,8715	0,8643	0,8570	0,8498	0,8425	0,8353
$u / \text{m.s}^{-1}$							
0,141	0,093	1372,18	1335,22	1298,84	1263,12	1228,06	1193,63
0,307	0,218	1376,95	1339,47	1303,20	1267,70	1232,83	1198,61
0,414	0,307	1380,53	1343,93	1308,04	1272,78	1238,17	1204,20
0,620	0,506	1387,98	1351,84	1316,28	1281,41	1247,15	1213,55
0,710	0,606	1391,54	1355,56	1320,15	1285,38	1251,31	1217,85
0,855	0,787	1397,38	1361,67	1326,48	1292,01	1258,14	1224,97

APÊNDICE B - PARÂMETROS

B.1. Parâmetros Utilizados nos Métodos Preditivos

Tabela B. 1: Parâmetros utilizados para o método de contribuição de grupos GCVOL-OL-60

Método	Grupo	A (cm ³ /mol)	10 ³ B[(cm ³ /(mol K)]	10 ⁵ C[(cm ³ /(mol K ²)]
GCVOL	CH3	18,960	45,58	0
	CH2	12,520	12,94	0
	CH=	6,761	23,97	0
	CH2COO	49,730	-154,10	33,19
	CHOH	40,920	-193,20	32,21
GCVOL - OL - 60	CH3	16,430	55,620	0
	CH2	12,040	14,100	0
	CH=	-1,651	93,420	-14,39
	CH2COO	36,320	-36,460	11,52
	CHOH	14,260	-8,817	0
GCVOL-PRATAS	CH3	18,960	45,580	0
	CH2	12,520	12,940	0
	CH=	11,430	6,756	0
	COO	49,730	-154,100	33,19
	CHOH	40,920	-193,200	32,21

Tabela B. 2: Parâmetros utilizados para o método de contribuição de grupos de Sastri & Rao

Grupo	$\Delta\eta_B$	ΔN
CH3	0,105	0
CH2	0	0
=CH	-0,005	0
COO	0,04	0,05

Tabela B. 3: Parâmetros (1^a ordem) utilizados no método de contribuição de grupos de Constantinou & Gani, utilizados para o cálculo de Tb.

Grupo	$tb1k$ (K)
CH3	0,8894
CH2	0,9225
CH=CH	1,8433
COO	2,6446

Tabela B. 4: Parâmetros utilizados no método de contribuição de grupos de Ceriani et al (2008), com parâmetros revisados por Ceriani, Gonçalves e Coutinho (2011).

Grupo	A1k	B1k	C1k	A2k	B2k	C2k
CH3	-1,1369	83,6969	-72,3043	-0,00003	0,0109	-3,439
CH2	-0,0691	54,7992	2,7245	0,00003	-0,0101	4,2745
CH=CH	0,0472	12,9121	3,272	-0,00021	0,0518	8,2213
COO	-0,2149	16,8636	16,4977	-0,00089	0,6796	-115,4
f ₀	f ₁	s ₀	s ₁	α	β	γ
-0,6442	0,0479	0,0747	-0,0478	0,00127	0,6458	-273,5

APÊNDICE C – PROPRIEDADES EM EXCESSO

C.1. Valores de Volume em Excesso e Desvios de Velocidade do Som

Tabela C. 1: Valores de volume em excesso (V^E) e desvios de velocidade do som (Δu) para as misturas binárias (w_1 biodiesel de soja metílico + $(1 - w_1)$ diesel) com a temperatura variando entre 293,15 e 343,15 K em passos de 10K.

x_1	293,15K	303,15K	313,15K	323,15K	333,15K	343,15K
$V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
0	0	0	0	0	0	0
0,093	0,1092	0,1163	0,121	0,1249	0,1285	0,1308
0,228	0,1748	0,1831	0,1869	0,1902	0,1930	0,1936
0,403	0,1894	0,1935	0,1935	0,1944	0,1931	0,1897
0,530	0,1829	0,1866	0,1887	0,1866	0,1815	0,1745
0,619	0,141	0,1438	0,1438	0,1394	0,1301	0,1187
0,791	0,1076	0,1107	0,1082	0,1044	0,0939	0,0793
1	0	0	0	0	0	0
$\Delta u / \text{m.s}^{-1}$						
0	0	0	0	0	0	0
0,093	0,3597	0,2933	0,2061	0,1207	0,1017	-0,0418
0,228	0,7573	0,7617	0,8437	0,9504	1,0930	1,2142
0,403	1,4336	1,5608	1,7339	1,9051	2,1045	2,2338
0,530	1,5707	1,7112	1,8965	2,0823	2,2753	2,4317
0,619	1,7457	1,9258	2,1097	2,2660	2,4656	2,6443
0,791	1,2841	1,3315	1,4310	1,5964	1,777	1,8782
1	0	0	0	0	0	0

Tabela C. 2: Valores de volume em excesso (V^E) e desvios de velocidade do som (Δu) para as misturas binárias (w_1 biodiesel de soja etílico + $(1 - w_1)$ diesel) com a temperatura variando entre 293,15 e 343,15 K em passos de 10K.

x_1	293,15K	303,15K	313,15K	323,15K	333,15K	343,15K
$V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
0	0	0	0	0	0	0
0,093	0,0592	0,0613	0,0631	0,0646	0,068	0,0692
0,218	0,1162	0,1237	0,1304	0,1364	0,1468	0,1518
0,307	0,1319	0,1376	0,1414	0,1455	0,1533	0,1577
0,506	0,1158	0,119	0,1212	0,1221	0,1286	0,1304
0,606	0,0672	0,0687	0,0709	0,0741	0,0836	0,0846
0,787	0,0418	0,0413	0,0411	0,0405	0,0486	0,0508
1	0	0	0	0	0	0
$\Delta u / \text{m.s}^{-1}$						
0	0	0	0	0	0	0
0,093	0,2932	0,3900	0,4878	0,5828	0,6781	0,7852
0,218	0,6692	0,0419	0,0467	0,1551	0,2076	0,3343
0,307	1,1043	1,2109	1,4506	1,6510	1,7970	2,0373
0,506	1,521	1,7608	2,0057	2,2654	2,3888	2,6943
0,606	1,5479	1,7836	2,0153	2,2089	2,3351	2,6275
0,787	1,0078	1,2171	1,3742	1,5677	1,5560	1,8618
1	0	0	0	0	0	0