UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

EDSON MASSAKAZU DE SOUZA IGARASHI

Modelagem, consistência e simulação termodinâmica do comportamento de fases líquido-vapor de sistemas binários contendo componentes presentes na produção de biodiesel

> Lorena – SP 2017

EDSON MASSAKAZU DE SOUZA IGARASHI

Modelagem, consistência e simulação termodinâmica do comportamento de fases líquido-vapor de sistemas binários contendo componentes presentes na produção de biodiesel

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de concentração de processos catalíticos e biocatalíticos.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Felipe Arce Castillo

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP Novembro, 2017 AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

> Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado da Escola de Engenharia de Lorena, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Igarashi, Edson Massakazu de Souza Modelagem, consistência e simulação termodinâmica do comportamento de fases líquido-vapor de sistemas binários contendo componentes presentes na produção de biodiesel / Edson Massakazu de Souza Igarashi; orientador Pedro Felipe Arce Castillo - ed. reimp., corr. - Lorena, 2017. 247 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2017 Orientador: Pedro Felipe Arce Castillo

1. Biodiesel. 2. Modelagem termodinâmica. 3. Peng robinson. 4. Redes neurais artificiais. I. Título. II. Castillo, Pedro Felipe Arce, orient. Aos meus pais, Gilcinéa e Edson, por tornarem possível o início desta jornada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Gilcinéa e Edson, por todo apoio, incentivo e ensinamentos para que fosse possível chegar até este momento e por todos mais que ainda estão por vir.

À minha namorada, Katherine, por sempre me transmitir a confiança de que sou capaz e incentivar a dar um novo passo adiante.

À minha irmã, Elisa, por me mostrar que os genes da inteligência ficaram apenas para ela e eu precisaria de esforço extra para avançar nessa etapa.

À minha madrinha, Marlene, por sempre me falar para acreditar que tudo pode dar certo.

Ao meu orientador, Prof. Pedro Arce, pela paciência, pela disposição e pelos aprendizados concedidos desde o princípio.

A todos meus amigos, por oferecerem momentos de lazer no meio desse período conturbado.

Aos docentes envolvidos em toda minha formação, pelo exemplo dado de como gostarei de atuar.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo financiamento concedido.

A mente que se abre a uma ideia jamais voltará ao seu tamanho original.

Albert Einsten

RESUMO

IGARASHI, E. M. S. Modelagem, consistência e simulação termodinâmica do comportamento de fases líquido-vapor de sistemas binários contendo componentes presentes na produção de biodiesel. 2017. 247p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

Considerado a alternativa mais pesquisada para substituir o diesel, o biodiesel, oriundo da transesterificação, é cotado como a mais promissora opção de combustível obtido de fontes renováveis para o lugar dos ameaçados combustíveis de origem fóssil. A reação de transesterificação para produção do biodiesel pode ocorrer de forma catalítica, a mais utilizada atualmente, e não-catalítica, por meio de fluidos supercríticos. A grande diversidade de matérias-primas que pode ser usada na obtenção do biodiesel supercrítico é apenas um dos atrativos para sua produção, porém uma produção em larga escala esbarraria nos altos custos operacionais do processo. Devido ao potencial revelado nos processos supercríticos, o estudo do comportamento de fases dentro de um reator se mostra relevante ao domínio do processo, visto que pesquisas indicam que é possível balancear os custos de uma produção de biodiesel em condições supercríticas com os custos de uma produção de biodiesel com uso de catalisadores. Na termodinâmica, a modelagem é um método prático e rápido de se estimar o comportamento do equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema e reduzir gastos com excessivos experimentos, através de um modelo termodinâmico apropriado. Para isso, os modelos testados foram obtidos pela equação de estado (EdE) de Peng-Robinson com as regras de misturas de van der Waals com um (vdW1) e dois (vdW2) parâmetros de interação binária em sistemas formados por componentes presentes na produção do biodiesel. Utilizando a abordagem phi-phi e o método de BOLHA P, sistemas binários em condições próximas ao ponto crítico e em condições supercríticas, encontrados na literatura, foram modelados. A modelagem termodinâmica foi realizada após a aplicação de um teste de consistência termodinâmica, uma vez que foram encontradas diferenças nas propriedades críticas de um mesmo composto em diferentes referências. A adequação dos modelos termodinâmicos variou de acordo com as condições do processo, o que fará necessária uma análise específica da situação de acordo com o caso em que estiver sendo empregada. Na simulação termodinâmica, as redes neurais artificiais foram utilizadas para o ajuste computacional dos dados experimentais, produzindo os melhores resultados com a introdução dos descritores moleculares, junto às variáveis independentes do processo (temperatura e composição na fase líquida), na primeira camada de neurônios nas diversas configurações analisadas dentre as arquiteturas utilizadas, demonstrando ser uma ferramenta interessante para o estudo do equilíbrio de fases.

Palavras-chave: Biodiesel, Modelagem termodinâmica, Peng-Robinson, Redes neurais artificiais.

ABSTRACT

IGARASHI, E. M. S. Thermodynamic modeling, consistency and simulation of the vapor-liquid phase behavior of binary systems containing components present in the biodiesel production. 2017. 247p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

Considered the most researched alternative to replace the diesel fuel, the biodiesel, from transesterification, is rated as the most promising fuel option from renewable sources for the place of threatened fossil fuels. The transesterification reaction for biodiesel production can occur catalytically, commonly used, and non-catalytic, through supercritical fluids. The diversity of raw materials that can be used to obtain supercritical biodiesel is only one of the attractions for its production, but a large-scale production would encounter obstacles in the high operating costs of the process. Due to the potential revealed in the supercritical processes, the study of phase behavior in a reactor is relevant for domaining the process, since researches indicates that it is possible to balance the costs of producing biodiesel in supercritical conditions with the costs of a production of biodiesel using catalysts. In thermodynamics, modeling is a quick and practical method of estimating the vapor-liquid equilibria (VLE) behavior of the system and reducing expenses with excessive experiments, using an appropriated thermodynamic model. For this, the models tested were obtained by the Peng-Robinson equation of state (EoS) with the mixture rules of van der Waals with one (vdW1) and two (vdW2) binary interaction parameters in systems formed by components present in the production of biodiesel. Using the *phi-phi* approach and the BOL P method, binary systems in conditions near to the critical point and under supercritical conditions, found in the literature, were modeled. The thermodynamic modeling was performed after the application of a thermodynamic consistency test, since differences were found in the critical properties of the same compound in different references. The suitability of the thermodynamic models varied according to the process conditions, which will require a specific analysis of the situation according to the case in which it is being used. In the thermodynamic simulation, the artificial neural networks were used for the computational adjustment of the experimental data, producing the best results when the molecular descriptors were used with the independent variables of the process (temperature and composition of the liquid phase) in the first layer of nodes in the different configurations analyzed among the architectures used, proving to be a tool of interest for the study of phase equilibria.

Keywords: Biodiesel, Thermodynamic modeling, Peng-Robinson, Artificial neural networks.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Vantagens e desvantagens das RNA	6
Tabela 4.1 – Descrição dos descritores moleculares utilizados neste trabalho	32
Tabela 5.1 – Sistemas binários utilizados na modelagem do ELV envolvendo metanol e componentes presentes na produção de biodiesel	33
Tabela 5.2 – Propriedades físicas e críticas para o primeiro sistema metanol – trioleína 8	34
Tabela 5.3 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do primeiro sistema metanol (1) – trioleína (2)	34
Tabela 5.4 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do primeiro sistema binário: metanol (1) + trioleína (2)	86
Tabela 5.5 – Propriedades físicas e críticas para o segundo sistema metanol – trioleína8	39
Tabela 5.6 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do segundo sistema metanol (1) – trioleína (2))0
Tabela 5.7 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: metanol (1) + trioleína (2)	92
Tabela 5.8 – Propriedades físicas e críticas para o sistema metanol-ésteres C189)7
Tabela 5.9 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema metanol (1) – ésteres C18 (2))7
Tabela 5.10 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) + ésteres C18 (2)	99
Tabela 5.11 – Propriedades físicas e críticas para os sistemas metanol-laurato de metila e metanol-miristato de metila10)2
Tabela 5.12 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do primeiro sistema metanol (1) – laurato de metila (2))2
Tabela 5.13 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do primeiro sistema binário: metanol (1) + laurato de metila (2) para as temperaturas de 493,0 <i>K</i> e 523,0 <i>K</i>)5

Tabela 5.14 – Dados experimentais consistentes e r	esultados obtidos na modelagem
termodinâmica do ELV do primeiro	sistema binário: metanol (1) +
laurato de metila (2) para a temperatur	a de 543,0 <i>K</i> 106
Tabela 5.15 – Consistência termodinâmica dos dados	experimentais do sistema metanol
(1) – miristato de metila (2)	
Tabela 5.16 – Dados experimentais consistentes e r	esultados obtidos na modelagem
termodinâmica do ELV do sistema bi	nário: metanol (1) + miristato de
metila (2) para as temperaturas de 493,	.0K e 523,0K111
Tabela 5.17 – Dados experimentais consistentes e r	esultados obtidos na modelagem
termodinâmica do ELV do sistema bi	nário: metanol (1) + miristato de
metila (2) para a temperatura de 543,01	K112
Tabela 5.18 – Propriedades físicas e críticas para o se	gundo sistema metanol-laurato de
metila	115
Tabela 5.19 – Consistência termodinâmica dos dados e metanol (1) – laurato de metila (2)	experimentais do segundo sistema
Tabela 5.20 – Dados experimentais consistentes e r	esultados obtidos na modelagem
termodinâmica do ELV do segundo	sistema binário: metanol (1) +
laurato de metila (2)	
Tabela 5.21 – Propriedades físicas e críticas para o sis	stema metanol-glicerol119
Tabela 5.22 – Consistência termodinâmica dos da sistema metanol (1) – glicerol (2)	ados experimentais do primeiro
Tabela 5.23 – Dados experimentais consistentes e r	esultados obtidos na modelagem
termodinâmica do ELV do sistema bi	nário: metanol (1) + glicerol (2)
para as temperaturas de 493,0K e 523,	0K121
Tabela 5.24 – Dados experimentais consistentes e r	esultados obtidos na modelagem
termodinâmica do ELV do sistema bi	nário: metanol (1) + glicerol (2)
para as temperaturas de 543,0K e 573,	0K122
Tabela 5.25 – Sistemas binários utilizados na modela	gem do ELV envolvendo etanol e
componentes presentes na produção de	biodiesel126
Tabela 5.26 – Propriedades físicas e críticas para os etanol-miristato de etila	sistemas etanol-laurato de etila e
Tabela 5.27 – Consistência termodinâmica dos dados	s experimentais do sistema etanol
(1) – laurato de etila (2)	
Tabela 5.28 – Dados experimentais consistentes e r	esultados obtidos na modelagem
termodinâmica do ELV do sistema bir	nário: etanol (1) + laurato de etila
(2) para as temperaturas de 493,0K e 5	23,0K

Tabela 5.29 –	- Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) + laurato de etila (2) para a temperatura de 543,0K	130
Tabela 5.30 –	Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema etanol (1) – miristato de etila (2)	133
Tabela 5.31 –	 Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) + miristato de etila (2) para as temperaturas de 493,0K e 523,0K 	135
Tabela 5.32 –	- Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) + miristato de etila (2) para a temperatura de 543,0K	136
Tabela 5.33 –	Propriedades físicas e críticas para o sistema etanol-glicerol	139
Tabela 5.34 –	Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema etanol (1) – glicerol (2)	139
Tabela 5.35 –	- Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) + glicerol (2) para as temperaturas de 493,0K e 523,0K	142
Tabela 5.36 –	- Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) + glicerol (2) para as temperaturas de 543,0K e 573,0K	143
Tabela 5.37 -	- Sistemas binários utilizados na modelagem do ELV envolvendo CO ₂ supercrítico e componentes presentes na produção de biodiesel	147
Tabela 5.38 –	Propriedades físicas e críticas para os sistemas CO ₂ -ácido capróico, CO ₂ - ácido láurico e CO ₂ -ácido palmítico	148
Tabela 5.39 –	Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema CO ₂ (1) – ácido capróico (2)	148
Tabela 5.40 –	- Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO ₂ (1) + ácido capróico (2)	150
Tabela 5.41 –	Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema CO ₂ (1) – ácido láurico (2)	152
Tabela 5.42 –	- Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ + ácido láurico (2)	154
Tabela 5.43 –	Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema CO ₂ (1) – ácido palmítico (2)	157

Tabela 5.44 -	- Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO ₂ (1) + ácido palmítico (2)
Tabela 5.45 -	- Propriedades físicas e críticas para os sistemas CO ₂ -tricaprilina, CO ₂ - trilaurina e CO ₂ -tripalmitina160
Tabela 5.46 –	Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema CO ₂ (1) – tricaprilina (2)161
Tabela 5.47 -	- Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO ₂ (1) + tricaprilina (2)162
Tabela 5.48 –	Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema CO ₂ (1) – trilaurina (2)164
Tabela 5.49 -	- Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO ₂ (1) + trilaurina (2)166
Tabela 5.50	 Consistência termodinâmica dos dados experimentais do primeiro sistema CO₂ (1) – tripalmitina (2)
Tabela 5.51 -	- Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do primeiro sistema binário: CO ₂ (1) + tripalmitina (2)169
Tabela 5.52 -	- Propriedades físicas e críticas para os sistemas CO ₂ -triestearina, CO ₂ -trioleína e CO ₂ -tripalmitina
Tabela 5.53 –	Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema CO ₂ (1) – triestearina (2)
Tabela 5.54 -	- Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO ₂ (1) + triestearina (2)172
Tabela 5.55 –	Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema CO ₂ (1) – trioleína (2)
Tabela 5.56 -	- Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ + trioleína (2)176
Tabela 5.57 –	Consistência termodinâmica dos dados experimentais do segundo sistema CO ₂ (1) – tripalmitina (2)
Tabela 5.58 -	- Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO ₂ (1) + tripalmitina (2)179
Tabela 5.59 -	 Propriedades físicas e críticas para os sistemas CO₂-estearato de etila, CO₂-oleato de etila, CO₂-linoleato de etila, CO₂-EPA éster etílico e CO₂- DHA éster etílico

Tabela 5.60 –	Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema $CO_2(1)$ – estearato de etila (2)	. 182
Tabela 5.61 -	 Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO₂ (1) + estearato de etila (2) para a temperatura de 313,2K 	. 184
Tabela 5.62 -	- Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO ₂ (1) + estearato de etila (2) para a temperatura de 323,2K	. 185
Tabela 5.63 -	 Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO₂ (1) + estearato de etila (2) para a temperatura de 333,2K 	. 186
Tabela 5.64 –	Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema CO ₂ (1) – oleato de etila (2)	. 189
Tabela 5.65 -	 Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO₂ (1) + oleato de etila (2) para a temperatura de 313,2K 	. 191
Tabela 5.66 -	 Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO₂ (1) + oleato de etila (2) para a temperatura de 323,2K 	. 192
Tabela 5.67 -	 Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO₂ (1) + oleato de etila (2) para a temperatura de 333,2K 	. 193
Tabela 5.68 –	Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema CO ₂ (1) – linoleato de etila (2)	. 196
Tabela 5.69 -	 Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO₂ (1) + linoleato de etila (2) para a temperatura de 313,2K 	. 198
Tabela 5.70 -	 Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO₂ (1) + linoleato de etila (2) para a temperatura de 323,2K 	. 199
Tabela 5.71 -	 Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO₂ (1) + linoleato de etila (2) para a temperatura de 333,2K 	. 200
Tabela 5.72 –	Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema CO ₂ (1) – EPA éster etílico (2)	. 203
Tabela 5.73 -	- Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: $CO_2(1) + EPA$ éster etílico (2) para a temperatura de 313,2K	. 206

Tabela 5.74 – I to e	Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem ermodinâmica do ELV do segundo sistema binário: $CO_2(1) + EPA$ éster tílico (2) para a temperatura de 323,2K207
Tabela 5.75 – I	Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem
to	ermodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO ₂ (1) + EPA éster
e	tílico (2) para a temperatura de 333,2K208
Tabela 5.76 – C	onsistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema CO ₂ (1) - DHA éster etílico (2)211
Tabela 5.77 – I	Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem
te	ermodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO ₂ (1) + DHA
é	ester etílico (2) para a temperatura de 313,2K213
Tabela 5.78 – I ta e	Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem ermodinâmica do ELV do segundo sistema binário: $CO_2(1) + EPA$ éster tílico (2) para as temperaturas de 323,2K e 333,2K
Tabela 5.79 –	Resultados da simulação termodinâmica para arquiteturas com três camadas de neurônios sem descritores moleculares
Tabela 5.80 – I	Resultados da simulação termodinâmica para arquiteturas com quatro
c	amadas de neurônios sem descritores moleculares
Tabela 5.81 –	Resultados da simulação termodinâmica para arquiteturas com três camadas de neurônios utilizando descritores moleculares
Tabela 5.82 – I	Resultados da simulação termodinâmica para arquiteturas com quatro
c	amadas de neurônios, no formato 5-X-X-2, utilizando descritores
n	noleculares
Tabela 5.83 – I	Resultados da simulação termodinâmica para arquiteturas com quatro
c	amadas de neurônios, no formato 5-X-X-2, utilizando descritores
n	noleculares
Tabela 5.84 – I	Resultados da simulação termodinâmica para arquiteturas com quatro
c	amadas de neurônios, no formato 10-X-X-2, utilizando descritores
n	noleculares
Tabela 5.85 – D	esvios médios para a pressão e para a fração molar da fase vapor obtidos
c	om a EdE-PR+vdW1, a EdE-PR+vdW2 e as RNA231
Tabela A.1 – Co	ódigo SMILES das substâncias utilizadas nesta dissertação241
Tabela A.2 – Va	alores dos descritores moleculares utilizados

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Impacto das emissões gasosas de motores a diesel	7
Figura 3.2 – Transesterificação utilizando metanol	9
Figura 3.3 – Etapas da transesterificação utilizando metanol	0
Figura 3.4 – Esquema da produção de biodiesel utilizando catalisador alcalino	1
Figura 3.5 – Mecanismo da transesterificação sem uso de catalisadores	3
Figura 3.6 – Esquema da produção de biodiesel sem a utilização de catalisador	4
Figura 3.7 – Reações envolvidas no método supercrítico de produção de biodiesel4	5
Figura 3.8 – Transesterificação com diversos reagentes	7
Figura 3.9 – Comparativo de rendimento entre diversos reagentes em condições supercríticas	8
Figura 3.10 – Representação das redes neurais artificiais	5
Figura 4.1 – Interface gráfica do usuário (GUI) do programa computacional	9
Figura 4.2 – Arquitetura para as redes neurais artificiais utilizadas	0
Figura 4.3 – Fluxograma da simulação termodinâmica	1
Figura 5.1 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) ($T = 473,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,1277$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,0701$; $l_{ij} = 0,1169$). Referência: Tabela 5.4	7
Figura 5.2 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) ($T = 483,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,1510$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,0815$; $l_{ij} = 0,1544$). Referência: Tabelas 5.4.	8
Figura 5.3 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) ($T = 493,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,2231$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,2258$; $l_{ij} = -0,0083$). Referência: Tabelas 5.4	8

Figura 5.4 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) ($T = 503,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,3376$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,2013$; $l_{ij} = 0,0814$). Referência: Tabelas 5.4
Figura 5.5 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) ($T = 353,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,5715$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,2434$; $l_{ij} = 0,1653$). Referência: Tabela 5.7
Figura 5.6 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) ($T = 393,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,3610$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,1998$; $l_{ij} = -0,1995$). Referência: Tabela 5.7
Figura 5.7 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) ($T = 413,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,2638$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,2753$; $l_{ij} = 0,0114$). Referência: Tabela 5.7
Figura 5.8 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) ($T = 433,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,2228$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,3251$; $l_{ij} = 0,1122$). Referência: Tabela 5.7
Figura 5.9 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) ($T = 443,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,1767$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,2139$; $l_{ij} = -0,0788$). Referência: Tabela 5.7
Figura 5.10 -	- Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) ($T = 453,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,1816$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,3264$; $l_{ij} = 0,1863$). Referência: Tabela 5.7
Figura 5.11 -	- Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) ($T = 463,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,1516$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,3189$; $l_{ij} = 0,2607$). Referência: Tabela 5.7
Figura 5.12 -	- Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) – ésteres C18 (2) ($T = 523,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0013$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0963$; $l_{ij} = 0,1433$). Referência: Tabela 5.10
Figura 5.13 -	- Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) – ésteres C18 (2) ($T = 548,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,1496$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0141$; $l_{ij} = 0,1177$). Referência: Tabela 5.10

Figura 5.14 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) –
ésteres C18 (2) ($T = 573,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com
vdW1 (k_{ij} =-0,0533) e com vdW2 (k_{ij} =0,0633; l_{ij} =0,2595).
Referência: Tabela 5.10

Figura 5.24 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - glicerol (2) ($T = 543,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 (k_{ij} =-0,0111) e com vdW2 (k_{ij} =-0,0408; l_{ij} =-0,0768). Referência: Tabela 5.24
Figura 5.25 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - glicerol (2) ($T = 573,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0886$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,2037$; $l_{ij} = -0,2693$). Referência: Tabela 5.24
Figura 5.26 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – laurato de etila (2) ($T = 493,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0036$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0084$; $l_{ij} = 0,0250$). Referência: Tabela 5.28
Figura 5.27 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – laurato de etila (2) ($T = 523,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0135$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0336$; $l_{ij} = =0,0379$). Referência: Tabela 5.28
Figura 5.28 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – laurato de etila (2) ($T = 543,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0184$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0616$; $l_{ij} = 0,0828$). Referência: Tabela 5.29
Figura 5.29 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – miristato de etila (2) ($T = 493,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0061$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0191$; $l_{ij} = 0,0261$). Referência: Tabela 5.31
Figura 5.30 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – miristato de etila (2) ($T = 523,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0128$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0433$; $l_{ij} = 0,0536$). Referência: Tabela 5.31
Figura 5.31 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – miristato de etila (2) ($T = 543,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0433$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,0904$; $l_{ij} = -0,0788$). Referência: Tabela 5.32
Figura 5.32 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – glicerol (2) ($T = 493,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0818$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,1219$; $l_{ij} = -0,1633$). Referência: Tabela 5.35
Figura 5.33 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – glicerol (2) ($T = 523,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0558$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,0928$; $l_{ij} = -0,0617$). Referência: Tabela 5.35

Figura 5.34 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – glicerol (2) ($T = 543,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 (k_{ij} =-0,0645) e com vdW2 (k_{ij} =-0,1121; l_{ij} =-0,0861). Referência: Tabala 5.26	1 1 5
Figura 5.35 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – glicerol (2) ($T = 573,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,1193$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,2289$; $l_{ij} = -0,2237$). Referência: Tabela 5.36	145
Figura 5.36 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ – ácido capróico (2) ($T = 313,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0286$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0333$; $k_{ij} = 0,0067$). Referência: Tabela 5.40.	151
Figura 5.37 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ – ácido capróico (2) ($T = 353,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0320$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0049$; $l_{ij} = -0,0263$). Referência: Tabela 5.40	152
Figura 5.38 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1) - $ ácido láurico (2) ($T = 333,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 (k_ij=0,0897) e com vdW2 (k_ij=-0,0959; 1_ij=-0,0999). Referência: Tabela 5.42	155
Figura 5.39 – 1	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ – ácido láurico (2) ($T = 353,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0961$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,1325$; $l_{ij} = 0,0541$). Referência: Tabela 5.42.	156
Figura 5.40 – 1	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ – ácido palmítico (2) ($T = 353,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 (k_{ij} =-0,2000) e com vdW2 (k_{ij} =0,1538; l_{ij} =0,0053). Referência: Tabela 5.44.	159
Figura 5.41 –	Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1) - $ ácido palmítico (2) ($T = 373,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0782$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0754$; $l_{ij} = -0,0061$). Referência: Tabela 5.44.	160
Figura 5.42 –	- Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO ₂ (1) - tricaprilina (2) ($T = 333,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,5112$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,5037$; $l_{ij} = 0,0467$). Referência: Tabela 5.47.	163
Figura 5.43 –	- Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO_2 (1) – tricaprilina (2) ($T = 353,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,7105$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,7174$; $l_{ij} = 0,0223$). Referência: Tabela 5.47.	164

Figura 5.44	– Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO ₂ (1) – trilaurina (2) ($T = 353,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0216$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,5720$; $l_{ij} = 0,5016$). Referência:
Figura 5.45	Tabela 5.49. 167 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO ₂ (1) – tripalmitina (2) ($T = 353,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,2820$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,4519$; $l_{ij} = 0,2950$). Referência: Tabela 5.51. 170
Figura 5.46	- Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO ₂ (1) - triestearina (2) ($T = 333,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0300$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0094$; $l_{ij} = -0,0539$). Referência: Tabela 5.54
Figura 5.47	– Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO ₂ (1) – triestearina (2) ($T = 353,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0368$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0707$; $l_{ij} = 0,0888$). Referência: Tabela 5.54
Figura 5.48	- Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO_2 (1) - trioleína (2) ($T = 333,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0267$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,1000$; $l_{ij} = 0,1500$). Referência: Tabela 5.56
Figura 5.49	- Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO_2 (1) - trioleína (2) ($T = 353,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0355$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,1000$; $l_{ij} = 0,2500$). Referência: Tabela 5.56
Figura 5.50	- Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO_2 (1) - tripalmitina (2) ($T = 333,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0286$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,2500$; $l_{ij} = 0,3000$). Referência: Tabela 5.58
Figura 5.51	- Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO_2 (1) - tripalmitina (2) ($T = 353,0K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0624$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0575$; $l_{ij} = -0,0062$). Referência: Tabela 5.58
Figura 5.52	– Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO ₂ (1) – estearato de etila (2) ($T = 313,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0500$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0504$; $l_{ij} = 0,0500$). Referência: Tabela 5.61
Figura 5.53	- Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO ₂ (1) – estearato de etila (2) ($T = 323,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0060$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,1500$; $l_{ij} = -0,1000$). Referência: Tabela 5.62

Figura 5.64 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ – DHA éster etílico (2) ($T = 313,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0012$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,2710$; $l_{ij} = 0,0241$). Referência: Tabela 5.77
Figura 5.65 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ – DHA éster etílico (2) ($T = 323,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 (k_{ij} =-0,0079) e com vdW2 (k_{ij} =0,1441; l_{ij} =0,1808). Referência: Tabela 5.78
Figura 5.66 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1) - DHA$ éster etílico (2) ($T = 333,2K$) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0253$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,1620$; $l_{ij} = 0,1348$). Referência: Tabela 5.78
Figura 5.67 – Comparação das topologias da arquitetura X-X-2 sem uso dos descritores moleculares. Referência: Tabela 5.79
Figura 5.68 – Comparação das topologias da arquitetura 3-X-X-2 sem uso dos descritores moleculares. Referência: Tabela 5.80
Figura 5.69 – Comparação das topologias da arquitetura X-X-2 utilizando os descritores moleculares. Referência: Tabela 5.81
Figura 5.70 – Comparação das topologias da arquitetura 3-X-X-2 utilizando os descritores moleculares. Referência: Tabela 5.82
Figura 5.71 – Comparação das topologias da arquitetura 5-X-X-2 utilizando os descritores moleculares. Referência: Tabela 5.83
Figura 5.72 – Comparação das topologias da arquitetura 10-X-X-2 utilizando os descritores moleculares. Referência: Tabela 5.84
Figura 5.73 – Diagrama de fases para o sistema metanol (1) + trioleína (2) (T = 503,0 K)
Figura 5.74 – Diagrama de fases para o sistema etanol (1) + glicerol (2) (T = $573,0$ K)230
Figura 5.75 – Diagrama de fases para o sistema $CO_2(1)$ + estearato de etila (2) (T = 333,2 K)

LISTA DE ABREVIAÇÕES

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASCII	American Standard Code for Information Interchange
CLI	Interface de linha de comando
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
EdE	Equação de estado
EdE-PR	Equação de estado de Peng-Robinson
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
EPA	U. S. Environmental Protection Agency
FAEE	Fatty acid ethyl ester
FAME	Fatty acid methyl ester
GTBE	Glicerol terc-butil éter
GUI	Interface gráfica de usuário
MD	Descritores moleculares
MTBE	Metil terc-butil éter
QSAR	Quantitative structure-activity relationship
QSPR	Quantitative structure-property relationships
RNA	Redes neurais artificiais
SMILES	Simplified molecular input line entry specification
vdW1	van der Waals Tipo I
vdW2	van der Waals Tipo II

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
2 OBJETIVOS	
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
3.1 BIODIESEL	35
3.2 PRODUÇÃO DO BIODIESEL	
3.2.1 Método de produção do biodiesel em condições supercríticas	42
3.3 CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA	49
3.4 EQUILÍBRIO DE FASES: LÍQUIDO-VAPOR	50
3.5 EQUAÇÃO DE ESTADO: PENG-ROBINSON	52
3.6 REDES NEURAIS ARTIFICIAIS (RNA)	55
3.6.1 Descritores moleculares	57
3.6.1.1 Tipos de Descritores Moleculares	58
3.6.1.2 Propriedades de invariância de descritores moleculares	59
3.6.1.3 Degeneração de descritores moleculares	59
3.6.1.4 Requisitos básicos para ótimos descritores	59
3.6.1.5 Aplicação dos descritores moleculares	60
3.6.2 Dragon 7®	61
3.6.2.1 SMILES – Simplified Molecular Input Line Entry Specification	62
3.6.2.2 Vantagens	62
3.6.2.3 Gramática de SMILES	63
4 METODOLOGIA	67
4.1 TESTE DE CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA	67
4.2 MODELAGEM TERMODINÂMICA	69
4.2.1 Valor inicial dos parâmetros variáveis	74
4.2.2 Critérios para a modelagem termodinâmica	75
4.3 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA	77
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
5.1 SISTEMAS CONTENDO METANOL	83
5.2 SISTEMAS CONTENDO ETANOL	126
5.3 SISTEMAS CONTENDO DIÓXIDO DE CARBONO (CO2)	146

5.4 REDES NEURAIS ARTIFICIAIS	217
5.4.1 Comparação entre os modelos termodinâmicos e as redes neurais artificiais	229
5 CONCLUSÃO	233
REFERÊNCIAS	235
APÊNDICE A	243
APÊNDICE B	247

1 INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por combustíveis para o desenvolvimento dos mais variados setores industriais, a questão sobre a durabilidade das fontes dos combustíveis fósseis passou a ser um dos principais tópicos de pesquisas. Há um consenso sobre o fim dessa fonte e a necessidade de se obter novas fontes capazes de substitui-la satisfatoriamente. Inerente a esse processo de substituição, a questão ambiental tem feito com que as pesquisas de novas opções sejam desenvolvidas de maneira a atender diversos requisitos, uma vez que o processo de combustão dos combustíveis fósseis impactou negativamente diversos ecossistemas pela emissão de gases nocivos à atmosfera por um longo período de tempo e as alternativas mais promissoras podem conflitar com o setor alimentício pela utilização de determinadas matérias-primas em comum (TAN; LEE, 2011).

Neste cenário, as pesquisas por biodiesel têm se destacado pela variedade de matérias-primas disponíveis e pela adaptabilidade à tecnologia dos motores a combustão em uso. Sua obtenção tem sido estudada a partir de óleos vegetais, gorduras animais e óleos usados de cozinha através de processos catalíticos e não-catalíticos (MA; HANNA, 1999). O método aceito industrialmente é o processo de transesterificação catalisado por bases devido às condições brandas do processo, alto rendimento e custos que viabilizam sua escolha. Apesar de suas vantagens, processos que contornem suas desvantagens vêm sendo avaliados, destacando-se o processo livre de catalisadores utilizando reagentes em condições supercríticas (KUSDIANA; SAKA, 2004). Neste método, os tempos para alcançar um rendimento satisfatório são curtos e as operações de separação e de purificação após a reação são simplificadas devido à menor quantidade de substâncias presentes no meio. Apesar dessas vantagens, os estudos para viabilizar a aplicabilidade deste método em escala industrial encontram barreiras relacionadas à segurança do processo a ponto de transformar esse item no principal obstáculo para sua viabilidade comercial (TAN; LEE, 2011).

Dessa forma, para uma melhor compreensão do processo de produção em condições supercríticas, na busca de torná-lo viável em escalas maiores, o conhecimento do comportamento de fases entre os componentes envolvidos na produção do biocombustível torna-se fundamental. A modelagem e a simulação termodinâmicas se apresentam como poderosas aliadas para o estudo deste comportamento de fases, visto que há uma grande variedade de reagentes e de condições envolvidas na reação de transesterificação para a obtenção do biodiesel. Uma vez que o meio reacional é composto por muitos componentes, um bom ponto de partida é através do estudo de sistemas mais simples compostos por dois componentes relacionados ao processo em questão em condições que sejam próximas às condições encontradas no meio reacional.

Esses sistemas binários podem ser formados por dois reagentes, por reagente e produto, por reagente e subproduto, além de combinações mais improváveis como, por exemplo, por reagente e impureza da matéria-prima que, no caso do processo em condições supercríticas, pode ser representada por ácidos graxos que participariam de uma reação paralela formando os ésteres, ou o biodiesel (KUSDIANA; SAKA, 2004; WEST; POSARAC; ELLIS, 2008; TAN; LEE, 2011).

Neste trabalho, diversos dados para o estudo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários, encontrados na literatura, compostos por substâncias envolvidas na produção de biodiesel foram ajustados por dois modelos simples propostos com o uso da equação de estado de Peng-Robinson combinada com as regras de misturas clássicas de van der Waals com um e com dois parâmetros de interação binária. Como muitos dados foram encontrados, havendo algumas disparidades entre as informações para um mesmo sistema por conta da utilização de diferentes métodos para a obtenção destas informações, um teste de consistência termodinâmica foi aplicado, previamente à modelagem termodinâmica, como forma de melhorar os resultados obtidos.

Outra forma de modelagem termodinâmica utilizada para os mesmos sistemas, aqui chamada de simulação termodinâmica, foi com o uso das redes neurais artificiais, que são ferramentas atrativas por permitirem tratar um conjunto de dados em mãos sem o uso de modelos termodinâmicos ou de um conhecimento prévio sobre a relação entre os dados já disponíveis (LONEY; SIMON; GAO, 2003; MIJALLI; AL-ASHEH; ALFADALA, 2007). Devido à grande quantidade de dados encontrados para a análise, se espera um bom funcionamento das mesmas, por haver uma boa quantidade de informações para a etapa de aprendizagem à procura de um modelo mais adequado para as etapas dos testes e das predições. Entretanto, as informações fornecidas devem conter um bom nível de precisão para que sejam autossuficientes ao bom funcionamento das redes neurais artificiais, caso contrário um conjunto de descritores moleculares é uma boa alternativa como fonte de informações específicas que caracterizem com maior minuciosidade as propriedades físicas e termodinâmicas dos componentes que formam o sistema binário em estudo, uma vez que são utilizados para descrever por via numérica diversas propriedades moleculares (TODESCHINI; CONSONNI, 2009).

2 OBJETIVOS

Este trabalho buscou estudar o comportamento do equilíbrio de fases, especificamente líquida e vapor, em sistemas binários formados por substâncias envolvidas no processo de produção de biodiesel, em condições próximas ao ponto crítico ou em condições supercríticas, por meio da modelagem termodinâmica dos dados experimentais, obtidos da literatura, declarados termodinamicamente consistentes, utilizando a equação de estado de Peng-Robinson combinada às regras de mistura de van der Waals como modelos termodinâmicos e por meio da simulação termodinâmica realizada pelas redes neurais artificiais como forma de analisar diferentes opções de ferramentas matemáticas que permitam reduzir os obstáculos à aplicabilidade de métodos alternativos com um potencial relevante, como é o caso do processo de transesterificação em condições supercríticas, no contexto da obtenção de um biocombustível, o biodiesel, que é tido como substituto mais promissor do diesel, um dos principais combustíveis da atual matriz energética.

Pode-se dividir os objetivos deste trabalho em duas categorias: o principal e os específicos. O objetivo principal foi a modelagem termodinâmica que utilizou a equação de estado de Peng-Robinson em conjunto com as clássicas regras de mistura de van der Waals, com um e com dois parâmetros de interação binária, como modelo termodinâmico. Os objetivos específicos foram (1) a análise da consistência termodinâmica dos dados experimentais, por meio do teste de área, ou integral, baseado na equação de Gibbs-Duhem em sua forma integral, (2) a avaliação da influência das regras de mistura empregadas no modelo termodinâmico, van der Waals Tipo I, k_{ij} , e Tipo II, k_{ij} e l_{ij} , com relação aos desvios entre os dados calculados e os dados experimentais e (3) a aplicabilidade das redes neurais artificiais no estudo do comportamento de fases do equilíbrio líquido-vapor, quando o sistema binário é formado por substâncias envolvidas na produção do biodiesel, tais como: álcoois, ésteres e ácidos carboxílicos.
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

O aumento da demanda energética mundial, devido à crescente urbanização e desenvolvimento, tem impulsionado a busca por combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis, uma vez que as principais reservas, localizadas em regiões politicamente instáveis como o Oriente Médio, estão próximas do esgotamento. A procura e a incerteza da durabilidade das fontes têm feito o preço aumentar, além da exploração desenfreada estar levando a condições ambientais cada vez piores, visto que os gases nocivos que são emitidos em grande quantidade são os principais responsáveis pelo aquecimento global e estão relacionados ao efeito estufa e às chuvas ácidas. As fontes renováveis são diversas, como sol, ventos, marés, calor geotérmico e um dos combustíveis oriundo de fonte renovável mais pesquisado é o biodiesel (TAN; LEE, 2011).

O biodiesel foi incorporado à matriz energética brasileira a partir da Lei N° 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, que o define no parágrafo quarto, artigo sexto, inciso XXV:

> "Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil" (BRASIL, 2005).

Diversas maneiras para substituir o diesel têm sido estudadas, como o uso de óleos vegetais ou de misturas entre diesel e óleos vegetais, de micro emulsões de óleos vegetais em diesel visando contornar o problema da alta viscosidade dos óleos vegetais, da quebra térmica (pirólise) e da transesterificação (MADRAS; KOLLURU; KUMAR, 2004). Devido às suas propriedades semelhantes ao diesel à base de petróleo, o biodiesel, obtido pela transesterificação, é considerado o substituto mais promissor para substitui-lo (KUSDIANA; SAKA, 2004).

O órgão responsável pela fiscalização da produção, do controle de qualidade, da distribuição e da comercialização do biodiesel no Brasil é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Para ser comercializado em território brasileiro, o biodiesel deve atender às especificações determinadas pela Resolução ANP N° 45, de 25 de agosto de 2014, em que é explicitado o interesse em se obter, a nível comercial, alternativas

para suceder o óleo diesel utilizado atualmente. Nesta resolução, o diesel puro é denominado como óleo diesel A e as misturas de óleo diesel-biodiesel são denominadas de óleo diesel BX, aonde "X" indica o percentual de biodiesel presente na mistura, desde que este valor seja superior ao especificado pela legislação vigente. Para o valor de "X" especificado na legislação vigente, a mistura é denominada de óleo diesel B. O biodiesel, ou B100, é definido como um combustível composto por alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa provenientes de óleos vegetais ou gorduras animais, através do processo de transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos (BRASIL, 2014).

A utilização do biodiesel é ambientalmente vantajosa quando comparada à utilização do diesel convencional, uma vez que possui menor conteúdo de compostos à base de enxofre, aromáticos, ser biodegradável e o carbono emitido em sua queima ser balanceado com o carbono absorvido durante o desenvolvimento de plantações geradoras de sua matéria-prima pelo processo da fotossíntese (TAN; LEE, 2011). De acordo com a *U. S. Environmental Protection Agency* – EPA (2002), a utilização do biodiesel reduz as emissões de poluentes do ar como materiais particulados (MP), monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC), porém aumenta a emissão de óxidos de nitrogênio de acordo com a matéria-prima utilizada na obtenção do biocombustível. Tan et al. (2010) destacam que, além de ser ambientalmente correto, a utilização do biodiesel oferece uma promissora solução para a segurança energética e para o desenvolvimento sustentável a longo prazo pela matéria prima renovável que é utilizada.

Apesar do aumento na emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x), variante de acordo com a origem da matéria-prima, provenientes da combustão do biodiesel, alguns aditivos têm mostrado resultados promissores para redução desses valores (EPA, 2002). A queima do biodiesel pode resultar na redução, em média, de 48% de monóxido de carbono, de 47% de materiais particulados e de 67% de hidrocarbonetos de acordo com o percentual utilizado de biodiesel na mistura (ANP, 2014). Estes dados são confirmados pelo estudo realizado pela EPA (2002) sobre o impacto do biodiesel nas emissões gasosas, mostrados na Figura 3.1.

O Brasil figura entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel no mundo e, para diminuir os impactos ambientais causados pela combustão de combustíveis fósseis, mais de 60 usinas produtoras, autorizadas pela ANP, abastecem as distribuidoras de óleo diesel que, seguindo à regra estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), adicionam um percentual obrigatório de biodiesel ao óleo diesel distribuído. Este percentual, desde março de 2017, se encontra em 8%, conforme a Lei nº13.263/2016 que define um cronograma para o aumento deste teor (ANP, 2017).



Figura 3.1 – Impacto das emissões gasosas de motores a diesel.

Fonte: (EPA, 2002, tradução nossa)

Segundo a EPA (2002), uma mistura com até 20% de biodiesel, óleo diesel B20, não requer mudanças nos motores para utilização. Entretanto, o B100, mesmo podendo ser utilizado sem alterações da tecnologia atual, pode vir a requerer alguma modificação para se evitar problemas com manutenção e desempenho.

Nos Estados Unidos, poderes estaduais e municipais têm considerado tornar obrigatório a adição, em pequenas proporções, de biodiesel ao óleo diesel comercializado (EPA, 2002), assim como já ocorre no Brasil.

3.2 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

O evidente interesse na obtenção de biodiesel em nível comercial o torna um dos principais biocombustíveis estudados e o principal substituto para o óleo diesel utilizado atualmente, devido às suas propriedades semelhantes ao óleo diesel (KUSDIANA; SAKA,

2004). Óleos vegetais já foram utilizados diretamente como combustíveis, porém, devido à sua alta viscosidade, causavam problemas de compressão para ignição nos motores e, devido à sua baixa volatilidade, havia problemas com a combustão incompleta e formação de depósitos de matéria nos injetores (PINNARAT; SAVAGE, 2008).

Além da redução da emissão de gases tóxicos, a produção de biodiesel pode ser vista como um incremento na economia de um país, principalmente para o setor agrícola, beneficiando agricultores que cultivam e comercializam plantas oleaginosas que podem ser utilizadas na produção do biocombustível, entre elas: soja, dendê, babaçu, mamona, girassol, amendoim e pinhão-manso (ANP, 2014). A flexibilidade da matéria-prima utilizada para a obtenção de biodiesel pode ser vista como uma de suas principais vantagens (SAWANGKEAW; BUNYAKIAT; NGAMPRASERTSITH, 2010). Diversos autores têm estudado diferentes fontes de triacilgliceróis em seus trabalhos como gorduras animais (MA; CLEMENTS; HANNA, 1998; ENCINAR et al. 2011), óleos para cozinhar usados (FAROBIE; MATSUMURA, 2015; WEN et al., 2010) e diversos óleos vegetais (SHAY, 1993), como: óleo de nim (GURUNATHAN; RAVI, 2015), óleo de palma, óleo de colza (BIKTASHEV et al., 2011), óleo de semente de uva (AKSOY et al., 1990), óleo de soja (ZHOU et al., 2010), óleo de gergelim, óleo de mostarda (VARMA; DESHPANDE; MADRAS, 2010), óleo de semente de papoula, óleo de algodão, óleo de girassol (DEMIRBAS, 2002), entre outros.

O biodiesel é produzido através da transesterificação de triacilgliceróis com álcoois como metanol (Figura 3.2) e etanol, mas outros compostos, como acetato de metila e dimetilcarbonato, vêm sendo estudados. O triacilglicerol reage, formando reversivelmente diacilglicerol e monoacilglicerol como intermediários, como na Figura 3.3, exemplificada pela reação com metanol, consumindo três vezes a quantidade de álcool para gerar três moléculas de ésteres de ácido graxo e uma molécula de glicerol, vista na Figura 3.2. A reação de transesterificação é lenta em condições ambientais devido à separação em duas fases dos reagentes, porém, com a adição de catalisadores e com o aumento da temperatura, pode acontecer rapidamente (TAN; LEE, 2011). Segundo Ma, Hanna (1999), o processo de obtenção do biodiesel é uma sequência de operações de transesterificação, de recuperação de reagentes não consumido, de separação dos produtos, de recuperação do coproduto obtido em grande quantidade, o glicerol, e de purificação do biodiesel (Figura 3.4), portanto os custos operacionais se tornam um dos obstáculos à viabilidade econômica do processo.

Figura 3.2 – Transesterificação utilizando metanol.



Fonte: (van KASTEREN; NISWORO, 2007, tradução nossa)



O biodiesel pode ser obtido usando catalisadores homogêneos alcalinos e ácidos, heterogêneos e sem o uso de catalisadores. Os catalisadores homogêneos têm como função aumentar a miscibilidade entre os reagentes através da formação de compostos intermediários. Os métodos para produção do biodiesel têm sido explorados para obtê-lo de maneira economicamente viável à sua comercialização (TAN; LEE, 2011). As principais fontes atualmente de óleos refinados são provenientes da soja e da colza (canola), que

correspondem entre 60 e 80% do custo de todo o processo (WEN et al., 2010). Logo, o alto custo da produção de biodiesel em escala industrial tem sido atribuído principalmente ao custo da matéria prima utilizada no processo, uma vez que se faz necessário a utilização de óleos vegetais de alta pureza, com baixos teores de ácidos graxos livres e de água, para que não haja a influência de impurezas no processo catalisado por álcalis, o mais utilizado comercialmente. Dessa maneira, a forma mais simples de reduzir os custos do processo seria diminuindo o gasto com a matéria prima, pelo uso de óleos usados; porém, para o processo catalítico, haveria novos gastos com etapas de pré-tratamento (WEST; POSARAC; ELLIS, 2008). Por isso, a quantidade de pesquisas em torno de métodos de produção do biodiesel a partir de óleos usados vem crescendo, visto que o desenvolvimento econômico tem gerado cada vez mais esta matéria-prima (WEN et al., 2010). Outra alternativa de processo de obtenção de biodiesel é a utilização de lipase como catalisador em meio de dióxido de carbono supercrítico, uma vez que este apresenta condições mais brandas em estado supercrítico que os álcoois estudados, alta tolerância à presença de água na matéria prima e fácil recuperação do glicerol obtido, porém o custo dos catalisadores dificulta a viabilidade deste método (VARMA; DESHPANDE; MADRAS, 2010). Apontado como um método promissor de produção, a utilização de microalgas para obtenção de biodiesel também vem sendo estudada (KOMOLAFE et al., 2014).

Na produção do biodiesel pelo processo catalítico, a matéria prima necessita ser devidamente tratada com relação aos índices de ácidos graxos livres (menores que 0,5%) e ao teor de água (menor que 0,06%) presente (KUSDIANA; SAKA, 2004). Quando as quantidades desses componentes não estão dentro do adequado, há a ocorrência de reação de saponificação diminuindo a atividade catalítica e causando incrustações no reator. Além da quantidade de ácidos graxos, é importante avaliar o pH da matéria prima. Se muito ácido, se faz necessário a adição de maior quantidade de catalisador básico (no caso de transesterificação catalítica alcalina) para neutralizar o ácido em excesso antes da produção de biodiesel em si. Com isso, os processos de separação tendem a ficar cada vez mais complexos devido à presença de várias substâncias além de ésteres e glicerol. Diversos processos foram propostos para separação dos compostos ao término da reação, havendo muitas patentes e, mesmo assim, as pesquisas para redução dos custos da produção visando a atratividade comercial continuam em andamento. Quanto menor o teor de água na matéria prima, melhor será a qualidade do glicerol obtido no processo. Dessa forma, a presença de água pode influenciar no processo, reduzindo o valor do subproduto e inviabilizando financeiramente a produção (MA; HANNA, 1999).

O mais utilizado atualmente é o método com catalisadores homogêneos alcalinos (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio), preferido ao catalisado homogeneamente por ácidos (ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico), devido à sua alta eficiência e às propriedades corrosivas menos intensas (WEN et al., 2010). Ambos acontecem em condições brandas, temperatura inferior a 150°C e pressão atmosférica, contudo pesquisas têm encontrado diversas vantagens em métodos livre de catalisadores (TAN; LEE, 2011).



Figura 3.4 – Esquema da produção de biodiesel utilizando catalisador alcalino.

Fonte: (BIKTASHEV et al., 2011, tradução nossa)

As desvantagens do processo catalítico estão nos gastos altos devido às várias etapas envolvidas em todo o processo como a reação de transesterificação, a recuperação dos reagentes não consumidos, a purificação dos ésteres obtidos, a separação e purificação do glicerol e a recuperação do catalisador, vistos na Figura 3.4 (MADRAS; KOLLURU; KUMAR, 2004), além dos custos para o descarte adequado de subprodutos e das reações paralelas indesejáveis de acordo com a pureza da matéria-prima. As desvantagens do método que utiliza catalisadores heterogêneos são o tempo mais lento de reação, devido ao sistema trifásico dos reagentes, e a sensibilidade do catalisador à presença de água devido à lixiviação dos componentes reativos em sua estrutura (TAN; LEE, 2011; TAN et al., 2010).

3.2.1 Método de produção do biodiesel em condições supercríticas

O método sem utilização de catalisadores é baseado nas propriedades do solvente em condições supercríticas de maneira que, à temperatura e à pressão adequadas, a solubilidade do solvente reduz próximo ao valor da solubilidade do triacilglicerol permitindo a formação de uma fase homogênea que aumentará o rendimento da reação (TAN; LEE, 2011). Quando os reagentes estão em uma única fase no reator, não há transferência de massa através de uma interface para limitar a taxa de reação (PINNARAT; SAVAGE, 2008). Uma proposta de mecanismo para essa reação elaborado por Kusdiana e Saka (2004) é mostrado na Figura 3.5, aonde o metanol ataca diretamente a molécula de triacilglicerol, devido à alta pressão do sistema.

As principais desvantagens desse método estão no suprimento energético para se atingir as condições reacionais adequadas (altas temperaturas e altas pressões), nos custos envolvendo a produção e manutenção de reatores reforçados capazes de suportar condições extremas, na segurança envolvida nas instalações, graças às condições perigosas do processo, e nos custos com a recuperação dos reagentes não consumidos na reação, devido ao excesso necessário para se obter maiores rendimentos (TAN; LEE, 2011). O excesso de álcool utilizado nas reações supercríticas não apenas serve para deslocar o equilíbrio de reação para a formação de biodiesel – permitindo a consideração de uma reação irreversível em modelagens termodinâmicas – como também faz com que a temperatura crítica da mistura reacional atinja valores mais brandos (PINNARAT; SAVAGE, 2008).



Figura 3.5 – Mecanismo da transesterificação sem uso de catalisadores.

Tan e Lee (2011) apresentam algumas formas de se contornar as desvantagens do processo livre de catalisadores como a utilização de reatores com sistema integrado de troca térmica, a fim de pré-aquecer os reagentes da corrente de entrada do reator e resfriar os produtos da corrente de saída diminuindo o consumo energético do processo, e a realização da reação em duas etapas, visto que o consumo de reagentes seria reduzido e as menores dimensões dos reatores reduziriam os gastos com sua fabricação e manutenção. Madras, Kolluru e Kumar (2004) dizem que uma forma para contornar o problema de duas fases entre o óleo e o álcool em condições mais amenas no processo supercrítico é a adição de um cosolvente ao sistema, por exemplo, um éter.

A produção de biodiesel em condições supercríticas apresenta vantagens relevantes a ponto de muitas pesquisas buscarem alternativas para contornar suas desvantagens, van Kasteren e Nisworo (2007) indicam como fatores-chave para a viabilidade econômica do processo supercrítico de alcoólise para obtenção do biodiesel, o custo da matéria prima, o preço do glicerol no mercado, a capacidade produtiva da instalação e seu custo, concluindo que o processo pode ser competitivo ao mais utilizado atualmente, o catalisado por álcalis.

Fonte: (KUSDIANA; SAKA, 2004, tradução nossa)

As principais vantagens nesse método estão na facilidade das operações posteriores à reação, ilustradas na Figura 3.6, no curto tempo de reação e na flexibilidade da matéria-prima. Esta pode ser considerada a principal vantagem, uma vez que a matéria-prima não necessita apresentar condições que atendam às mesmas restrições de pureza do método catalítico tanto no teor de ácidos graxos livres, quanto no teor de água, segundo Tan e Lee (2011).



Figura 3.6 – Esquema da produção de biodiesel sem a utilização de catalisador.

Fonte: (BIKTASHEV et al., 2011, tradução nossa)

Sendo assim, o processo de produção de biodiesel utilizando fluidos supercríticos apresenta-se como uma alternativa promissora, uma vez que não sofre influência dos teores de ácidos graxos livres (até 36%) e da água (até 30%) na matéria prima, podendo diminuir o custo do processo pelo uso de matéria prima mais barata e pela não presença de etapas de pré-tratamento (WEST; POSARAC; ELLIS, 2008). Dessa forma, diversos óleos e gorduras podem ser utilizados na obtenção do biodiesel como gorduras animais, óleos de cozinha usados e óleos vegetais comestíveis e não-comestíveis (KUSDIANA; SAKA, 2004). Estes apresentam a vantagem intrínseca de não tornarem o processo de produção do biodiesel em um competidor por matéria-prima com a indústria alimentícia (TAN; LEE, 2011).

A independência de restrições para teores de ácidos graxos livres e de água na matéria-prima pelo processo em condições supercríticas está relacionada a não ocorrência de reações de saponificação paralelas à transesterificação, uma vez que os ácidos graxos livres presentes serão esterificados pelo solvente formando biodiesel e a água presente hidrolisará o triacilglicerol em ácidos graxos que serão esterificados na sequência (Figura 3.7). Dessa forma, o rendimento do processo pode aumentar (KUSDIANA; SAKA, 2004; TAN; LEE, 2011; TAN et al., 2010). Ainda de acordo com Kusdiana e Saka (2004), o conteúdo de água no processo supercrítico de produção de biodiesel favorecerá a separação dos produtos de reação, uma vez que o glicerol obtido pelo processo é mais solúvel em água do que em metanol, o solvente mais utilizado até momento.





Fonte: (KUSDIANA; SAKA, 2004, tradução nossa)

Diversos solventes podem ser utilizados na transesterificação, além de álcoois, como visto na Figura 3.8. A seleção do solvente utilizado na transesterificação tem sido estudada e resultados promissores para o processo em condições supercríticas foram encontrados. Como a utilização de álcoois, geralmente metanol e etanol, como solvente leva à produção de glicerol como subproduto, o mercado teria uma superprodução levando à desvalorização do composto, além de que o biodiesel apresenta maior viscosidade e propriedades que não o

permitem seu uso em países com clima frio. Sendo assim, se faz necessário misturar aditivos ao biodiesel para melhorar seu desempenho (TAN; LEE, 2011). A mamona quando utilizada com outros óleos na transesterificação agrega propriedades positivas ao biodiesel como redução do ponto de congelamento (ANP, 2014). O acetato de metila como solvente no processo em condições supercríticas leva à formação da triacetina que é um dos aditivos que podem ser misturados ao biodiesel para melhorar suas propriedades; logo, a reação de transesterificação utilizando acetato de metila já produz um biodiesel aditivado, sendo necessárias apenas etapas de separação de reagentes não consumidos para viabilizar sua utilização em países de climas frios. Outro solvente testado é o dimetilcarbonato buscando a obtenção de um subproduto com maior valor agregado para melhorar a relação custobenefício do processo em condições supercríticas. A partir do uso do dimetilcarbonato como solvente, é formado carbonato de glicerol, um produto com muitas aplicações em indústrias de polímeros e membranas e de alto valor agregado. O carbonato de glicerol é obtido através da carboxilação do glicerol. Com esse processo é possível adquirir dois produtos em uma única etapa, aumentando a rentabilidade do processo em busca de sua viabilidade econômica (TAN; LEE, 2011). Outro reagente avaliado no estudo da produção de biodiesel em condições supercríticas é o metil terc-butil éter (MTBE), Farobie, Yanagida e Matsumura (2014), ao reagi-lo com óleo de canola, obtiveram glicerol terc-butil éter (GTBE) como subproduto, um composto utilizado como melhorador de octanagem.

Em um estudo comparativo entre a utilização do metanol e de etanol, o melhor rendimento do etanol em condições subcríticas em relação ao encontrado para o metanol foi justificado pela solubilidade do etanol ser mais próxima à do óleo do que a solubilidade do metanol. Com o aumento da temperatura, o rendimento utilizando metanol supercrítico passa a ser ligeiramente melhor, devido à formação de uma única fase entre óleo e metanol sob condições supercríticas mais brandas do que as condições necessárias ao etanol supercrítico (MADRAS; KOLLURU; KUMAR, 2004).



Figura 3.8 – Transesterificação com diversos reagentes.

Fonte: (FAROBIE; MATSUMURA, 2015, tradução nossa)

Comparando a utilização do MTBE a outros solventes (Figura 3.9), Farobie, Yanagida e Matsumura (2014) encontraram a energia de ativação e o fator pré-exponencial semelhantes aos encontrados em estudos com metanol em condições supercríticas. À temperatura de 400°C, o MTBE apresentou o melhor rendimento após 12 minutos de reação, diferentemente do melhor rendimento do metanol, encontrado a 350°C. Isso pode acontecer devido ao MTBE ser mais volumoso e, por isso, necessitar de temperaturas mais altas para que a reação se complete, enquanto as pontes de hidrogênio presentes no metanol o tornam mais reativo. Foi apresentado que a partir de determinadas temperaturas e de determinados tempos de reação, a degradação térmica do biodiesel pode ser mais acentuada, fazendo o rendimento do processo decair significativamente, por conta de reações paralelas, tais como isomerização, polimerização e pirólise, poderem ocorrer.





Fonte: Adaptado de Farobie, Yanagida e Matsumura (2014).

Os estudos que utilizam diversos solventes para a transesterificação em condições supercríticas, de maneira geral, buscam alternativas para produzir o biodiesel em condições supercríticas tão eficientes quanto à produção com o uso do metanol, que é o principal solvente estudado até o momento em questões de produtividade.

3.3 CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA

Com os estudos na área de equilíbrio de fases para diversos sistemas, a quantidade de dados experimentais encontrados é muito grande. A diversidade de experimentos realizados com diferentes pesquisadores leva a uma variedade de resultados para sistemas que se encontram nas mesmas condições e, em algumas situações, surgem discrepâncias nas informações disponibilizadas na literatura a respeito. Àlvarez e Aznar (2008) exemplificam algumas diferenças encontradas através de um sistema binário estudado nas mesmas condições experimentais por diversos autores e, desta forma, é possível notar a necessidade de que os dados experimentais obtidos, em qualquer trabalho por qualquer pesquisador, devam passar por uma validação para que sejam considerados aptos a serem utilizados em processos posteriores. Os testes de consistência termodinâmica são utilizados como meio para avaliar a validade dos dados experimentais obtidos, mas também podem ser utilizados para avaliar a validade de resultados obtidos a partir de um novo método de cálculo de propriedades proposto (VALDERRAMA; FORERO; ROJAS, 2012). Estes testes são, em sua maioria, baseados na equação de Gibbs-Duhem, que correlaciona os coeficientes de atividade dos componentes presentes em uma mistura (CUNICO, 2015). Outras relações termodinâmicas também podem ser utilizadas, como os cálculos para os coeficientes de fugacidade (JACKSON; WILSAK, 1995). Uma vez que os dados experimentais obtidos permitem o cálculo dos coeficientes de atividade, a equação de Gibbs-Duhem deve ser obedecida. Se os dados não satisfazem à relação, não podem ser considerados corretos (VALDERRAMA; REÁTEGUI; SANGA, 2008), enquanto que os dados que atendem à equação provavelmente estão corretos. O termo "provavelmente" é utilizado, pois um conjunto de dados errôneos pode, acidentalmente, obedecer à equação, porém isto é pouco provável (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Diferentes modos de se trabalhar o desenvolvimento da equação de Gibbs-Duhem criam diferentes testes de consistência termodinâmica (JACKSON; WILSAK, 1995), assim como diferentes testes de consistência termodinâmica são gerados a partir da combinação apropriada de diferentes equações de estado e de diferentes regras de mistura com a equação de Gibbs-Duhem desenvolvida (HIZADDIN et al, 2015). Entre eles, podem ser citados: teste diferencial, teste integral e teste de inclinação (MOHAMMADI; ESLAMIMANESH; RICHON, 2011). Wisniak, Ortega e Fernández (2017) analisaram diversos testes de consistência termodinâmica obtidos e utilizados ao longo dos anos expondo vantagens e desvantagens de cada um, visto a importância que informações reais têm no momento do desenvolvimento de projetos de unidades de separação ou de extração em uma cadeia de processos.

3.4 EQUILÍBRIO DE FASES: LÍQUIDO-VAPOR

Para a produção de biodiesel através do método utilizando um reagente em estado supercrítico, é de fundamental importância que o equilíbrio de fases entre os componentes envolvidos, no caso triacilgliceróis, ésteres, álcoois e outros componentes que possam participar da reação, seja conhecido para fins de projeto e de desenvolvimento dos processos de obtenção do biocombustível. Por exemplo, o equilíbrio de fases entre os reagentes, triacilgliceróis e álcoois, possui um papel importante para a compreensão do mecanismo e da cinética presente na reação de transesterificação, assim como, o conhecimento do equilíbrio de fases de um sistema formado entre um reagente não consumido e um produto, ou seja, álcool e éster, é essencial para se projetar as unidades de separação do processo (SHIMOYAMA et al., 2008).

O equilíbrio é definido como o momento em que mudanças macroscópicas deixam de ocorrer em um sistema submetido a determinadas condições com o passar do tempo, isto é, quando todas as características capazes de provocar uma variação no sistema puderem ser igualadas (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). A nível microscópico, o sistema não se encontra, de fato, em equilíbrio, como, por exemplo, em uma reação química reversível na qual a velocidade da reação direta é igual à velocidade da reação inversa.

Similarmente, um sistema contendo fase líquida e fase vapor é considerado em equilíbrio quando a temperatura, a pressão e as composições das fases atingem valores finais, no qual, a nível molecular, a transferência de matéria entre as fases ainda ocorre de maneira que a média das taxas dessas transferências de matéria entre as fases é a mesma.

Qualquer sistema fechado que se encontra em condições constantes de pressão e de temperatura caminha para o equilíbrio com o passar do tempo, visto que as fases presentes estão abertas entre si e a transferência de propriedades busca minimizar as diferenças existentes entre elas. Smith, van Ness e Abbott (2007) demonstram que além da temperatura e da pressão constantes, em um equilíbrio de fases, o potencial químico de cada espécie presente no sistema é o mesmo para todas as fases e define esta igualdade como o critério

fundamental para o equilíbrio de fases. Portanto, para que haja um equilíbrio termodinâmico, é necessária a coexistência de três equilíbrios: o equilíbrio térmico, o equilíbrio mecânico e o equilíbrio químico. Estes estão relacionados à temperatura, à pressão e ao potencial químico, respectivamente.

Como colocado por Sandler (2006), em um sistema isotérmico, a variação do potencial químico pode ser definida como:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_0}$$
(3.1)

Onde μ_i é o potencial químico do componente *i* para as condições do sistema, μ_i^0 é o potencial químico do componente *i* em um estado padrão ou inicial, *R* é a constante universal dos gases, *T* é a temperatura do sistema, f_i é a fugacidade do componente *i* para as condições do sistema e f_0 é a fugacidade do componente *i* referente ao estado padrão ou inicial.

A equação 3.1 é válida para todo sistema, seja ideal ou real, seja sólido, líquido ou gasoso, seja puro ou mistura.

A partir do equilíbrio químico, ou seja, da igualdade entre os potenciais químicos, o equilíbrio de fases pode ser representado por outro critério, visto na equação 3.2.

$$\hat{f}_i^{\alpha} = \hat{f}_i^{\beta} = \dots = \hat{f}_i^{\pi} \tag{3.2}$$

Onde os símbolos α , $\beta \in \pi$ indicam a fase em que se encontra o componente *i*. O acento circunflexo (^) denota que se trata de substâncias presentes em misturas ou em soluções.

A partir deste ponto, os critérios estão desenvolvidos, especificamente, para o equilíbrio líquido-vapor.

O coeficiente de fugacidade para misturas ou para soluções, $\hat{\phi}$, é uma razão adimensional, definido para a fase líquida como:

$$\hat{\phi}_i^L = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \tag{3.3}$$

E para a fase vapor como:

$$\hat{\phi}_i^L = \frac{\hat{f}_i}{y_i p} \tag{3.4}$$

Onde x_i e y_i representam a composição molar do componente *i* na fase líquida e na fase vapor, respectivamente, *P* representa a pressão do sistema e os sobrescritos *L* e *V* representam a fase do componente *i* (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Sendo assim, o equilíbrio de fases pode ser expresso em função dos coeficientes de fugacidade, como apresentado na equação 3.5.

$$x_i \hat{\phi}_i^L = y_i \hat{\phi}_i^V \tag{3.5}$$

Os coeficientes de fugacidade foram obtidos pela relação termodinâmica (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999):

$$\ln \hat{\phi}_{i} = \frac{1}{RT} \int_{v}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_{i}} \right)_{T,v,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln Z$$
(3.6)

Onde Z é o fator de compressibilidade, definido pela equação 3.7, v representa o volume específico, n_i é a quantidade de matéria do componente i e n_j representa os demais componentes presentes no sistema em termos de quantidade de matéria.

$$Z = \frac{Pv}{RT}$$
(3.7)

Para a obtenção dos coeficientes de fugacidade é necessário calcular a derivada parcial, $\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,v,n_j}$, por meio de uma equação de estado (EdE).

3.5 EQUAÇÃO DE ESTADO: PENG-ROBINSON

Nesta dissertação, a equação cúbica de estado de Peng-Robinson foi utilizada, representada em sua forma geral na equação 3.8, devido à sua notória aplicabilidade ao

comportamento do equilíbrio de fases de diversos sistemas binários estudados, sendo citada e/ou utilizada em inúmeros trabalhos na literatura disponível sobre o tema.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}$$
(3.8)

Onde *a* e *b* são constantes e serão apresentadas adiante.

Proposta por Ding-Yu Peng e Donald B. Robinson (1976), a equação de estado de Peng-Robinson (EdE-PR) mostrou nos primeiros sistemas em que foi aplicada uma significante melhoria no ajuste de dados experimentais já testados por outras equações de estado como no caso da EdE de Redlich-Kwong, proposta em 1949 por Redlich e Kwong, e da EdE de Soave-Redlich-Kwong, proposta em 1972 por Soave.

Todas as EdE citadas acima possuem o formato de uma equação de estado semiempírica, na qual a obtenção da pressão é determinada pela soma de dois fatores, um relacionado à pressão de repulsão, P_R , e o outro relacionado à pressão de atração, P_A (Eq. 3.9).

$$P = P_R + P_A \tag{3.9}$$

Onde:

$$P_R = \frac{RT}{\nu - b} \tag{3.10}$$

$$P_A = -\frac{a}{g(v)} \tag{3.11}$$

Na equação 3.11, g(v) é uma função do volume específico, e pode ser vista na equação 3.8, a é uma constante relacionada às forças de atração intermolecular e b é uma constante relacionada à rigidez dos átomos.

Para o cálculo das constantes, a e b, a equação 3.9 é aplicada no ponto crítico. Desta forma, as equações de estado se mostram dependentes das propriedades encontradas para o ponto crítico do(s) componente(s) presente(s) no estudo e, consequentemente, da qualidade e da confiabilidade desses dados em questão.

Para a EdE-PR, ao aplicá-la no ponto crítico, obtém-se as seguintes relações para os cálculos das constantes *a* e *b*.

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$
(3.12)

$$b(T_c) = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$$
(3.13)

Onde T_c se refere à temperatura e P_c se refere à pressão crítica.

Quando a equação de estado não é aplicada no ponto crítico, utiliza-se uma função adimensional, $\alpha(T_r, \omega)$, no cálculo da constante *a*, como visto na equação 3.14, que depende da temperatura reduzida, T_r , e do fator acêntrico, ω , que é uma propriedade física de cada componente. Enquanto que, para a constante *b*, o cálculo permanece o mesmo mostrado na equação 3.13.

$$a = a(T_c). \alpha(T_r, \omega) \tag{3.14}$$

Onde:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \tag{3.15}$$

Para o cálculo da função α , utiliza-se a equação abaixo:

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$$
(3.16)

Onde:

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \tag{3.17}$$

As relações apresentadas acima compõem o trabalho de Peng e Robinson (1976) e são válidas tanto para substâncias puras, quanto para substâncias em misturas. Quando estudadas em misturas, leves alterações são feitas, basicamente na grafia das fórmulas, e algumas outras equações são necessárias para que os componentes presentes no sistema estudado sejam adequados às condições de interação entre si. Essas outras equações são chamadas de regras de misturas e serão apresentadas no item 4.2.

As redes neurais artificiais são ferramentas computacionais inspiradas no comportamento de neurônios naturais. As unidades, assemelhando-se a neurônios, organizam-se em uma forma de estrutura definida por camadas com um número definido de neurônios. A camada de entrada recebe os dados de determinadas propriedades e conjunto de variáveis que são supostamente relacionados à principal variável dependente (NASR et al., 2012). As variáveis de entrada são relacionadas às variáveis de saída, sendo atribuído um certo peso e um determinado deslocamento por um específico fator bias em cada neurônio. A rede encontra uma relação entre as variáveis por meio de um laço de cálculos e por meio de alguma rotina de otimização. Em seguida, ela armazena os valores dos pesos e dos biases que dão o menor erro calculado entre os dados experimentais da variável dependente. Esses valores definem o modelo de RNA (TASKINEN; YLIRUUSI, 2003). A Figura 3.10 ilustra como é feita a distribuição de informações pelos neurônios ao longo das camadas. Diferentes arquiteturas podem ser obtidas a partir da combinação da quantidade de camadas e da quantidade de neurônios em cada camada a cada rotina realizada.

Figura 3.10 – Representação das redes neurais artificiais



Fonte: Arquivo pessoal.

As RNA têm várias características únicas e vantagens para aplicações, tais como a predição de propriedades termodinâmicas de substâncias puras e do equilíbrio de fases. Um

desses recursos é sua natureza adaptativa. O processo de aprendizagem através do treinamento é usado em vez da "programação" convencional comumente usada na modelagem (LONEY; SIMON; GAO, 2003). Esta característica torna as RNA muito atraentes para aplicações onde a relação entre as variáveis não é bem conhecida, mas os dados estão disponíveis para o treinamento (BOSE; LIANG, 1996; MJALLI; AL-SHEH; ALFADALA, 2007). A Tabela 3.1 mostra algumas vantagens e desvantagens das RNA. Os aspectos mencionados nessa tabela indicam que, embora as RNA representem ferramentas matemáticas úteis, suas aplicações devem ser tomadas com cuidado. Em particular, a exigência de uma grande quantidade de dados precisos (que varia de acordo com a complexidade do problema) e o conhecimento das variáveis mais apropriadas (variáveis independentes) que possuem a maior influência na variável-alvo (variável dependente) (LIVINGSTONE; MANALLACK; TETKO, 1996).

Tabela 3.1 – Vantagens e desvantagens das RNA

Vantagens
1. uma rede neural pode executar tarefas que um programa linear não pode
2. se um elemento da RNA falhar, pode continuar sem qualquer problema
3. uma rede neural aprende e não necessita ser reprogramada
4. pode ser implementada em qualquer aplicativo, e é fácil de configurar
5. modelos não precisam ser especificados com antecedência
6. são capazes de ajustar modelos não-lineares complexos
Desvantagens
1. a rede neural precisa de treinamento para operar
2. a melhor arquitetura deve ser conhecida ou determinada por tentativa e erro
3. exigem uma grande quantidade de dados precisos dependendo da complexidade do
processo estudado
4. precisam conhecer diversas variáveis bem relacionadas com a(s) variável(is)-alvo
5. a generalização dos mínimos locais/sobreajustes são difíceis de interpretar
6. podem sofrer de sobreajuste e treinamento excessivo

Considerando as muitas aplicações encontradas na literatura, a baixa precisão encontrada em muitos casos e, principalmente, a falta de conhecimento sobre o que há matematicamente por trás do algoritmo das RNA, parece haver uma suposição generalizada de que as RNA podem ser usadas para correlacionar e predizer as propriedades sempre que há uma quantidade suficiente de dados disponíveis para a variável de interesse como, por exemplo, a temperatura de fusão. Esta crença geral simplesmente não é verdade (VALDERRAMA, 2014). Livingstone, Manallack e Tetko (1996) escreveram que, na modelagem de dados com redes neurais, a obtenção de uma resposta não é uma tarefa simples, mas as redes neurais proporcionam uma série de vantagens sobre alguns dos métodos mais tradicionais de modelagem de dados e devem ser vistas como um complemento útil para estas técnicas. Uma das boas características e propriedades oferecidas pelas RNA é permitir saber o que está acontecendo durante o treinamento e os testes.

As variáveis de entrada são as variáveis independentes e podem ser dados experimentais como, por exemplo, valores de temperatura e de composição da fase líquida, e também informações que caracterizem os componentes em um sistema binário como, por exemplo, propriedades físicas dos compostos envolvidos. As variáveis de saída são as variáveis dependentes como os valores da pressão e da composição em fase vapor, no caso deste trabalho.

Para o caso de interesse desta dissertação, apenas as propriedades fornecidas pelas fontes podem não oferecer uma quantidade suficiente de informação para relacionar adequadamente as variáveis de entrada e de saída. Além disso, os dados da literatura que são usados para treinar as RNA são de precisão desconhecida e, em alguns casos, há valores que diferem entre si para uma mesma substância, uma vez que o verdadeiro valor de determinadas propriedades termodinâmicas para determinados compostos é desconhecido, sendo estimado por diferentes métodos, tais como o método de Gani (GLISIC et al., 2007) e o método de Dohrn e Brunner (TANG et al., 2006). Dessa forma, caso as variáveis de entrada não permitam a obtenção de um modelo com baixos desvios, se faz necessária a inserção de informações complementares (parâmetros moleculares) para as substâncias envolvidas de maneira que o laço de cálculos e o método de otimização empregado possam desenvolver um modelo que relacione as variáveis de entrada e de saída com uma qualidade maior. Essas informações complementares são chamadas de descritores moleculares.

3.6.1 Descritores moleculares

Os descritores moleculares desempenham um papel fundamental em química, ciências farmacêuticas, política de proteção ambiental e pesquisas de saúde, bem como no

controle de qualidade, aonde as moléculas, pensadas como corpos reais, são transformadas em números, permitindo um tratamento matemático das informações químicas contidas na molécula. Todeschini e Consonni (2000) e Consonni, Todeschini e Pavan (2002) definem que o descritor molecular é o resultado final de uma lógica e procedimento matemático que transforma a informação química codificada dentro de uma representação simbólica de uma molécula em um número útil ou o resultado de algum experimento padronizado.

Neste contexto, os descritores moleculares são divididos em duas categorias principais: *medições experimentais*, tais como coeficiente de partição, refratividade molar, momento dipolar, polarização e, em geral, propriedades físico-químicas e *descritores moleculares teóricos*, que são derivados de uma representação simbólica da molécula e podem ainda ser classificados de acordo com os diferentes tipos de representação molecular.

O desenvolvimento histórico de descritores moleculares reflete algumas das características distintas entre os cientistas mais criativos, ou seja, sua capacidade de ser ao mesmo tempo engajado e/ou desanexado, racional e/ou irracional, sereno e/ou engraçado. A ciência é um jogo e os melhores jogadores apreciam não só a beleza de uma descoberta por um raciocínio lógico e preciso, mas também o gosto de dar um palpite, de propor hipóteses excêntricas, de ser duvidoso e incerto diante de novos e complexos problemas. Descritores moleculares constituem um campo onde as mais diversas estratégias para a descoberta científica podem ser encontradas (TALETE, 2013; KODE, 2016).

3.6.1.1 Tipos de Descritores Moleculares

Os tipos principais de descritores moleculares teóricos são (TALETE, 2013; KODE, 2016): descritores de tipo 0D (descritores constitucionais, descritores de contagem), descritores de tipo 1D (ou seja, a lista de fragmentos estruturais), descritores de tipo 2D (ou seja, invariantes de gráfico), descritores de tipo 3D (como, por exemplo, descritores 3D-MoRSE, descritores WHIM, descritores GETAWAY, descritores de química quântica, descritores de tamanho, efeito estérico, superfície e volume), descritores de tipo 4D (tais como os derivados de GRID ou métodos de CoMFA, volume de superfície).

3.6.1.2 Propriedades de invariância de descritores moleculares

As propriedades de invariância dos descritores moleculares podem ser definidas como a capacidade do algoritmo para que seus cálculos gerem um valor de descritor o qual é independente das características particulares da representação molecular, como a numeração do átomo, estrutura espacial de referência, conformações moleculares, etc. Assume-se como o requisito básico e mínimo para qualquer descritor a invariância de numeração molecular (TODESCHINI; CONSONNI, 2000).

Duas outras propriedades importantes de invariância são a invariância translacional e a invariância rotacional que são a invariância de um valor do descritor de qualquer translação ou rotação das moléculas na estrutura de referência escolhida. Estas últimas propriedades de invariância são necessárias para os descritores 3D.

3.6.1.3 Degeneração de descritores moleculares

Esta propriedade refere-se à capacidade de um descritor em evitar valores iguais para moléculas diferentes. Neste sentido, descritores não podem mostrar nenhuma degeneração em todos os níveis: baixa, intermediária ou alta degeneração. Por exemplo, o número de átomos da molécula e os pesos moleculares são descritores de alta degeneração, enquanto que os descritores 3D, geralmente, mostram pouca ou nenhuma degeneração.

3.6.1.4 Requisitos básicos para ótimos descritores

Os descritores moleculares devem cumprir certos requisitos básicos para que eles possam mostrar sua verdadeira capacidade de predição. Entre os requisitos principais e básicos temos os seguintes (TODESCHINI; CONSONNI, 2000; CONSONNI; TODESCHINI; PAVAN, 2002):

- devem ter interpretação estrutural;
- devem ter boa correlação pelo menos em uma propriedade;

- de preferência, devem conseguir diferenciar os isômeros;
- se for possível, devem ser aplicados a estruturas locais;
- se possível, generalizar para descritores "superiores";
- devem ser simples;
- não devem se basear em propriedades experimentais;
- não devem ser trivialmente relacionados com outros descritores;
- deve ser possível construí-los eficientemente;
- devem usar conceitos estruturais familiares;
- devem mudar gradualmente com uma mudança gradual nas estruturas;
- devem ter a dependência correta do tamanho, se relacionado com o tamanho da molécula.

3.6.1.5 Aplicação dos descritores moleculares

Os descritores moleculares podem ser utilizados em duas grandes áreas: (1) interpretação das propriedades moleculares e (2) podem ser parte de um modelo para a previsão de alguma propriedade de interesse de outras moléculas.

O campo dos descritores moleculares é fortemente interdisciplinar e envolve uma variedade de teorias diferentes. Para a definição dos descritores moleculares, um conhecimento de álgebra, teoria gráfica, teoria da informação, química computacional, teorias da reatividade orgânica e físico-química são normalmente necessárias, embora em diferentes níveis. Para a utilização dos descritores moleculares, um conhecimento de estatística, quimiometria e os princípios das abordagens QSAR/QSPR são necessários, além do conhecimento específico do problema. Além disso, programação, software e hardware sofisticados são muitas vezes inseparáveis companheiros de viagem do pesquisador neste campo (TODESCHINI; CONSONNI, 2009; KARELSON, 2000; DEVILLERS; BALABAN, 2000).

3.6.2 Dragon 7®

Dragon é um aplicativo (software) para o cálculo de descritores moleculares (MD) e digitais (FP). Estes podem ser usados para avaliar estrutura ou atividade molecular ou a relação que existe entre estrutura e propriedade.

O primeiro lançamento de Dragon foi em 1997. Atualizações e inclusões de novos descritores moleculares são feitos regularmente para fazer avançar as pesquisas de QSAR e estruturas moleculares de drogas.

Dragon pode ser executado interativamente com uma interface gráfica de usuário (GUI) ou em modo simples, com uma interface de linha de comando (CLI).

Dragon oferece mais de 5.000 descritores moleculares que são divididos em 30 blocos lógicos, cada um por sua vez é dividido em um número de sub-blocos para permitir a fácil recuperação dos descritores moleculares de interesse. O usuário pode calcular não só os tipos mais simples de átomo, grupo funcional e quantidade de fragmento, mas também vários descritores topológicos e geométricos. Algumas propriedades moleculares como logP, refratividade molar, número de ligações que giram sobre seu próprio eixo ou ponto central, doadores de hidrogênios, receptores de hidrogênio, volume molecular e áreas de superfície também são calculadas usando alguns modelos comuns extraídos da literatura.

Para calcular os descritores moleculares, Dragon requer arquivos de estrutura molecular, que precisam ser previamente gerados por outros programas específicos de desenho químico. Os formatos moleculares mais comuns são aceitos. Dragon aceita os seguintes formatos de arquivo de estrutura moleculares (extensões mais comuns de cada formato também são apresentadas):

- Sybyl (.ml2, .mol, sm2, mol2)
- MDL (.mol, .mdl, .sdf)
- HyperChem (.hin)
- SMILES (.smi)
- CML (.cml)
- MacroModel (.mmd, .mmod, .out, .dat).

Neste trabalho, os formatos SMILES foram usados para obter os descritores moleculares de componentes envolvidos na produção de biodiesel.

Dragon não é software QSAR; apenas fornece descritores moleculares e algumas ferramentas para realizar análise básica e estatística (KODE, 2016). Dragon permite mesclar descritores moleculares calculados e propriedades definidas pelo usuário para um conjunto de moléculas, fornecendo um arquivo de saída completo que pode ser facilmente carregado para qualquer aplicação de análise de correlação. Além disso, foi incluído um menu no Dragon, que permite o cálculo de correlações entre descritores moleculares e propriedades experimentais (TALETE, 2013; KODE, 2016).

O software Dragon 7, utilizado para a obtenção dos descritores moleculares presentes neste trabalho, pertence à empresa Kode.

3.6.2.1 SMILES – Simplified Molecular Input Line Entry Specification

SMILES é uma notação em cadeia usada para descrever a natureza e a topologia de estruturas moleculares. É um idioma com o vocabulário próprio para especificar a estrutura de uma substância pura usando caracteres suportados por linguagens computacionais simples e comuns como, por exemplo, o código ASCII. David Weininger desenvolveu a SMILES enquanto trabalhava no Laboratório de Pesquisas Ambientais da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos em Duluth, Minnesota (ANDERSON; VEITH; WEININGER, 1987; WEININGER, 1988; SMILES, 2016).

3.6.2.2 Vantagens

SMILES não necessita de construções especiais, nem qualquer tipo de dados especiais. Cada caractere da molécula é parte da especificação original do *American Standard Code for Information Interchange* (ASCII). Uma estrutura SMILES pode residir em um banco de dados como um tipo de dados "*character varying*" ou "*string*". Além disso, qualquer editor de texto simples pode produzir uma estrutura SMILES (SMILES, 2016).

Como uma linguagem, SMILES tem um vocabulário e uma gramática, com regras definidas (SMILES, 2016).

Átomos: Átomos são os substantivos da gramática SMILES. Representa-se cada átomo pelo seu símbolo químico. Normalmente, se envolve o símbolo entre colchetes, desta forma: [Cl]. No entanto, os símbolos dos seguintes elementos podem aparecer sem os colchetes: B, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, e I. Estes incluem os halogênios, que normalmente se ligariam apenas a um outro átomo, e outros átomos, que são assumidos ser ligados ao hidrogênio se não forem explicitamente ligados a algum outro elemento. Um átomo participando de uma estrutura de anel aromático é listado em minúsculas.

A utilização de colchetes é significativa. Por exemplo, [S] refere-se ao enxofre elementar, enquanto o símbolo S representa o sulfeto de hidrogênio, que tem dois átomos de hidrogênio ligados a um de enxofre. Contudo, Cl-Cl refere-se à molécula diatômica de cloro, enquanto que Cl se refere ao ácido clorídrico.

Cargas e posições dos átomos: Sinais de carga (+ e -) e dígitos dando o múltiplo de uma carga ou a posição de um átomo são os adjetivos (e, por vezes, os advérbios) da gramática SMILES. Uma valência iônica é uma aplicação clássica. Por exemplo, o [Fe+2] é o íon ferro ou o ferro (II). Note que a SMILES não exige, nem usa, sobrescritos ou subscritos. Não se multiplicam os próprios átomos, exceto para átomos de hidrogênio, usando números. Em vez disso, se repete o símbolo atômico tantas vezes quanto o átomo aparece.

Ligações: Ligações são os verbos da gramática SMILES. Os símbolos para as ligações são simples: "-" para ligação simples; "=" para ligação dupla; "#" para ligação tripla e ":" para ligação aromática.

Para simplificar ainda mais, pode se omitir os símbolos "-" e ":" para átomos que são adjacentes uns aos outros e têm ligações simples ou aromáticas. Esta é a razão para a representação de um átomo ligado a um anel aromático ser em letras minúsculas, ao invés de em letras maiúsculas.

Assim, a fórmula SMILES para o oxigênio diatômico é O=O; a do dióxido de carbono é O=C=O; para o nitrogênio diatômico, N#N; para o cianeto de hidrogênio, C#N; para o acetileno ou etino, C#C; para a hidrazina, N=N.

Ramificações: Ramificações são as conjunções subordinadas da gramática SMILES. Uma estrutura que se ramifica a partir da linha principal é cercada entre parênteses. É permitido o aninhamento e empilhamento de ramos. Um átomo diferente do átomo de carbono numa estrutura linear poderia também receber um ramo. Assim, o SMILES para o clorometano iria ser C(Cl), e para o tetraclorometano iria ser C(Cl)(Cl)(Cl)(Cl).

Os ácidos carboxílicos são uma estrutura de ramificação comum. O SMILES do ácido acético, por exemplo, é CC(=O)O.

Anéis: Para escrever uma estrutura cíclica ou anel, "quebra-se" uma das ligações e se escreve a estrutura como uma linha tendo dígitos seguindo os átomos da ligação quebrada. Portanto o SMILES para o ciclohexano é C1CCCCC1. Se um determinado átomo é parte de mais de uma estrutura em anel, tem que se quebrar mais de uma ligação, e, em seguida, usar um dígito diferente para cada ligação quebrada a fim de transmitir a forma de rejuntar os átomos.

Por convenção, os vértices de anéis aromáticos são escritos em letras minúsculas. Assim, o SMILES para o benzeno é c1ccccc1 e o para a piridina é n1ccccc1.

Estruturas desconectadas: Um ponto simples (.) serve como o exemplo mais comum de uma conjunção coordenativa em SMILES. Duas estruturas que não têm uma ligação covalente de qualquer tipo se juntando entre elas são consideradas desconectadas e são unidas com um ponto. Este é o método adequado para a representação de compostos iônicos. Por exemplo, a SMILES para o cloreto de sódio é [Na+].[Cl-]. A SMILES para o acetato de sódio é [Na+].[CC(=O)O-].

Estruturas isoméricas: Refere-se a uma gramática SMILES avançada projetada para ilustrar isótopos e isômeros, incluindo a quiralidade, que é a orientação que varia em torno de uma ligação dupla ou em uma estrutura tetraédrica (ligações triplas não têm nenhuma orientação variável e se descreve a orientação de uma ligação simples usando as regras de ramificação descritas acima).

a) *Isótopos:* Um número que precede um símbolo atômico sempre se refere a um isótopo relevante do elemento. O número se refere à massa atômica desse isótopo. Deve-se sempre colocar um símbolo atômico com um isótopo específico entre colchetes, mesmo que pertença aos elementos que não exigem esse formato. Assim, o SMILES para o metano 13C, por exemplo, é [13CH4].

b) *Configuração de dupla ligação:* Os símbolos "/" e "\" representam ligações simples direcionais para átomos ligados a carbonos com dupla ligação. A maioria dos outros átomos têm valências normais inferiores aos de carbono e, portanto, não seriam relevantes aqui; o nitrogênio, por exemplo, pode se ligar a somente um outro átomo se já foi duplamente ligado a algo mais. Essas estruturas são voltadas para isômeros geométricos, sendo um

substituto dos prefixos cis e trans para descrever a orientação em volta de uma dupla ligação. Por exemplo, o SMILES de trans-dicloroeteno é Cl/C=C/Cl, e para o cis-dicloroeteno é Cl/C=C\Cl. Cada um pode dar uma especificação completa de todas as orientações de dupla ligação, ou uma especificação parcial que especifica um conjunto de direções, mas não o outro.

No Apêndice A, são apresentados os códigos SMILES de um conjunto de ácidos carboxílicos, álcoois e ésteres que foram estudados nesta dissertação (Tabela A.1).

4 METODOLOGIA

A modelagem termodinâmica é uma poderosa ferramenta para a predição do comportamento de processos em geral por meio das simulações realizadas pelo modelo obtido. Uma parte muito importante foi citada no item 3.3 e diz respeito à garantia de que os dados experimentais a serem utilizados para o ajuste ao modelo termodinâmico sejam dados de qualidade, sejam dados termodinamicamente consistentes.

Para o processo de produção de biodiesel, em que muitos componentes se encontram em equilíbrio no sistema, uma vez que a matéria-prima é composta de uma mistura de triacilgliceróis em diferentes composições, a predição do comportamento de sistemas multicomponentes tende a ser útil para uma melhor eficiência do processo ou para a melhor seleção da matéria-prima que virá a ser utilizada. Entretanto, primeiramente, é necessário que o modelo termodinâmico se adeque a sistemas mais simples como sistemas binários (KALRA; KRISHNAN; ROBINSON, 1976).

Dessa forma, nesta dissertação, primeiramente os conjuntos de dados experimentais encontrados para diversos sistemas binários formados por componentes envolvidos na produção de biodiesel em condições supercríticas foram submetidos ao teste de consistência termodinâmica baseado no teste utilizado por Àlvarez e Aznar (2008). A opção é pelo fato de se tratar de um teste adequado para sistemas isotérmicos com o soluto presente em frações muito pequenas na fase vapor e que trabalham sob pressões mais elevadas.

4.1 TESTE DE CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA

O teste de consistência termodinâmica empregado é um teste integral, ou de área, que utiliza a equação de Gibbs-Duhem em sua forma integral, vista na equação 4.1.

$$\int \frac{1}{Py_2} dP = \int \frac{(1-y_2)}{y_2(Z-1)} \frac{d\hat{\phi}_1}{\hat{\phi}_1} + \int \frac{1}{(Z-1)} \frac{d\hat{\phi}_2}{\hat{\phi}_2}$$
(4.1)

Onde y_2 é a fração molar do soluto presente no sistema binário e pode ser calculado pela relação $y_1 + y_2 = 1$. É utilizado o fator de compressibilidade, *Z*, da fase vapor. Os coeficientes de fugacidade, $\hat{\phi}_i$, e o fator compressibilidade, Z, são calculados utilizando a EdE de Peng-Robinson combinada com a regra de mistura de van der Waals tipo I, com apenas um parâmetro de interação binária, k_{ij} , que será apresentada no item sobre a modelagem termodinâmica (item 4.2). Para os cálculos foi adotado o valor de k_{ij} igual a zero, para que o tratamento dos dados termodinâmicos não seja influenciado pela regra de mistura.

Cada lado da equação 4.1 irá gerar um termo de área sendo denominado A_P , o termo gerado pelo lado esquerdo, e A_{ϕ} , o termo gerado pelo lado direito, como mostrado nas equações 4.2 e 4.3.

$$A_P = \int \frac{1}{Py_2} dP \tag{4.2}$$

$$A_{\phi} = \int \frac{(1-y_2)}{y_2(Z-1)} \frac{d\hat{\phi}_1}{\hat{\phi}_1} + \int \frac{1}{(Z-1)} \frac{d\hat{\phi}_2}{\hat{\phi}_2}$$
(4.3)

A partir dessas relações, é definido o percentual individual, ΔA_i , mostrado na equação 4.4, que correlaciona as áreas calculadas para cada conjunto de dados experimental.

$$\% \Delta A = 100. \left(\frac{A_{\phi} - A_P}{A_P}\right) \tag{4.4}$$

Neste caso, para determinar a consistência termodinâmica dos dados, foi adotado o critério de que um conjunto de dados experimentais será considerado consistente, se $\%\Delta A$ estiver dentro do intervalo de valores -20% a 20%, enquanto será considerado inconsistente para valores menores que -20% e maiores que 20%. Por se tratar de um método integral, ou de área, foram utilizadas técnicas de método numérico para solucionar as equações 4.2 e 4.3, ou seja, um ponto dependia do anterior para que aquele determinado segmento gerasse a área correspondente à integral. Dessa forma, o teste foi realizado nos dados experimentais dispostos em ordem crescente adotando que o primeiro dado era consistente.

O teste foi aplicado para cada conjunto de dados a uma determinada temperatura. Apenas os dados considerados termodinamicamente consistentes prosseguiram para a modelagem termodinâmica.

4.2 MODELAGEM TERMODINÂMICA

A obtenção de um modelo termodinâmico adequado para o sistema binário estudado é fundamental para se avaliar o comportamento da mistura no meio reacional, bem como para viabilizar os cálculos de suas propriedades termodinâmicas através de sua composição em determinado momento da operação.

Considerando que, no reator para produção de biodiesel, existe um equilíbrio de fases entre os componentes, o modelo termodinâmico proposto foi embasado na igualdade das fugacidades entre as fases, equação 3.2, aplicada ao equilíbrio líquido-vapor para determinado componente *i*.

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \tag{4.5}$$

A denotação com circunflexo indica que o componente *i* está em uma mistura.

Uma vez que as fugacidades entre as fases são iguais, o equilíbrio de fases do sistema seguirá a equação 4.6 no equilíbrio líquido-vapor, baseada na equação 3.5, caracterizando a abordagem *phi-phi*.

$$x_i \hat{\phi}_i^L = y_i \hat{\phi}_i^V \tag{4.6}$$

Os coeficientes de fugacidade foram calculados a partir da EdE de Peng-Robinson (equação 3.8), apresentada no item 3.4.

Neste trabalho, as regras de mistura de van der Waals foram utilizadas, a do tipo I (vdW1) e do tipo II (vdW2). A regra de mistura do tipo I com apenas um parâmetro de interação binária, k_{ij} , é utilizada de acordo com as equações que seguem para as fases líquida (^L) e para a fase vapor (^V).

$$a^L = \sum_i^c \sum_j^c x_i x_j a_{i,j} \tag{4.7}$$

$$b^L = \sum_i^c x_i b_i \tag{4.8}$$

$$a^V = \sum_i^c \sum_j^c y_i y_j a_{i,j} \tag{4.9}$$

$$b^V = \sum_i^c x_i b_i \tag{4.10}$$

Sendo a regra de cruzamento, $a_{i,j}$, definida como:

$$a_{i,j} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j}$$
 (4.11)

Para os cálculos dos coeficientes de fugacidade utilizando a regra de mistura de van der Waals do tipo II com dois parâmetros de interação binária, k_{ij} e l_{ij} , algumas alterações acontecem como a substituição das equações 4.8 e 4.10 pelas equações 4.12 e 4.13, respectivamente, e como a inserção do parâmetro l_{ij} no cálculo da regra de cruzamento $b_{i,j}$, equação 4.14.

$$b^L = \sum_i^c \sum_j^c x_i x_j b_{i,j} \tag{4.12}$$

$$b^V = \sum_i^c \sum_j^c y_i y_j b_{i,j} \tag{4.13}$$

Sendo a regra de cruzamento, $b_{i,j}$, definida como:

$$b_{i,j} = \frac{1}{2}(b_i + b_j)(1 - l_{ij})$$
(4.14)

As constantes *a* e *b* dos componentes puros são:

$$a_i = 0,45724 \frac{R^2 T_{ci}^2 \alpha(T)_i}{P_{ci}}$$
(4.15)

$$b_i(T_c) = 0,07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$$
(4.16)

As outras relações complementares a serem utilizadas para o cálculo das constantes são apresentadas abaixo, também apresentadas para a aplicação em misturas.

$$\alpha(T)_i = [1 + m_i (1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2$$
(4.17)
$$m_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \tag{4.18}$$

$$T_{r,i} = T/T_{ci} \tag{4.19}$$

A EdE de Peng-Robinson, equação (3.8), pode ser expressa na sua forma cúbica, equação 4.20, em função do fator de compressibilidade, obtida após a substituição da equação 3.7 na equação 3.8 (ambas reescritas abaixo para facilitar o acompanhamento).

$$Z = \frac{Pv}{RT}$$
(3.7)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}$$
(3.8)

$$Z^{3} - (1 - B^{\beta})Z^{2} + (A^{\beta} - 3B^{\beta^{2}} - 2B^{\beta})Z - (A^{\beta}B^{\beta} - B^{\beta^{2}} - B^{\beta^{3}}) = 0 \quad (4.20)$$

Onde o sobrescrito β indica a fase a ser calculada, líquida (^L) ou vapor (^V). As constantes *A* e *B* são calculadas de acordo com as seguintes relações:

$$A^{\beta} = \frac{a^{\beta}P}{R^2 T^2} \tag{4.21}$$

$$B^{\beta} = \frac{b^{\beta}P}{RT} \tag{4.22}$$

A partir da equação cúbica de estado, equação 4.20, três raízes reais devem ser obtidas para que o sistema seja, termodinamicamente, considerado um equilíbrio líquidovapor. Se não houver três raízes, isto é, os cálculos resultarem em um par complexo conjugado e uma raiz real, o estado termodinâmico da mistura não estará dentro da região bifásica, aonde ocorre o equilíbrio líquido-vapor.

O significado termodinâmico da menor das raízes obtidas, por meio da equação cúbica gerada pelos dados da fase líquida, é o fator de compressibilidade do líquido saturado nas condições estabelecidas. Enquanto, ao tomar a maior raiz, dentre as obtidas pela equação cúbica gerada através dos dados da fase vapor, tem-se o valor relacionado ao fator de compressibilidade do vapor saturado para as mesmas condições.

Após a definição do fator de compressibilidade a ser utilizado para a fase líquida e para a fase vapor, o coeficiente de fugacidade foi calculado, de acordo com a fase desejada, pelas seguintes equações, obtidas após a aplicação da equação 3.8 na equação 3.6.

$$\ln\phi_{i}^{L} = \frac{\bar{b}_{i}}{b}(Z^{L} - 1) - \ln(Z^{L} - B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[\frac{\bar{a}_{i}}{a} - \frac{\bar{b}_{i}}{b} + 1\right] \ln\left(\frac{Z^{L} + (1 - \sqrt{2}B}{Z^{L} + (1 + \sqrt{2}B}\right)$$
(4.23)

$$\ln\phi_i^V = \frac{\bar{b}_i}{b}(Z^V - 1) - \ln(Z^V - B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[\frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{\bar{b}_i}{b} + 1\right] \ln\left(\frac{Z^V + (1 - \sqrt{2}B}{Z^V + (1 + \sqrt{2}B}\right)$$
(4.24)

Onde $\bar{a}_i e \bar{b}_i$ são quantidades molares parciais que, assim como os parâmetros a e b da equação de estado de Peng-Robinson, dependerão da regra de mistura escolhida para a mistura binária. As quantidades molares parciais são representadas a seguir:

$$\bar{a}_i = \left(\frac{\partial na}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \tag{4.25}$$

$$\bar{b}_i = \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \tag{4.26}$$

Aplicando as quantidades molares parciais nas equações 4.23 e 4.24, de acordo com a regra de mistura de van der Waals com um parâmetro de interação binária, obtém-se as equações utilizadas para os cálculos dos coeficientes de fugacidade.

$$\ln \hat{\phi}^{L} = \frac{b_{i}}{b^{L}} (Z^{L} - 1) - \ln(Z^{L} - B^{L}) + \frac{A^{L}}{2\sqrt{2}B^{L}} \left(\frac{2\sum_{k}^{c} x_{k} a_{k,i}}{a^{L}} - \frac{b_{i}}{b^{L}}\right) \ln \left(\frac{Z^{L} + (1 - \sqrt{2}B^{L})}{Z^{L} + (1 + \sqrt{2}B^{L})}\right)$$
(4.27)

$$\ln \hat{\phi}^{V} = \frac{b_{i}}{b^{V}} (Z^{V} - 1) - \ln(Z^{V} - B^{V}) + \frac{A^{V}}{2\sqrt{2}B^{V}} \left(\frac{2\sum_{k}^{c} y_{k} a_{k,i}}{a^{V}} - \frac{b_{i}}{b^{V}}\right) \ln \left(\frac{Z^{V} + (1 - \sqrt{2}B^{V})}{Z^{V} + (1 + \sqrt{2}B^{V})}\right)$$
(4.28)

Da mesma maneira, utilizando a regra de mistura de van der Waals com dois parâmetros de interação binária, a quantidade molar parcial \overline{b}_i , equação 4.26, mudará e seu novo valor é substituído nas equações 4.23 e 4.24.

Dessa forma, os coeficientes de fugacidade para a EdE de Peng-Robinson adotando a regra de mistura de van der Waals do tipo II serão calculados pelas equações 4.29 e 4.30.

$$\ln \widehat{\Phi}^{L} = \left(\frac{2\sum_{k}^{c} x_{k} b_{k,i}}{b^{L}} - 1\right) (Z^{L} - 1) - \ln(Z^{L} - B^{L}) + \frac{A^{L}}{2\sqrt{2}B^{L}} \left(\frac{2\sum_{k}^{c} x_{k} a_{k,i}}{a^{L}} - \frac{2\sum_{k}^{c} x_{k} b_{k,i}}{b^{L}} + 1\right) \ln \left(\frac{Z^{L} + (1 - \sqrt{2}B^{L})}{Z^{L} + (1 + \sqrt{2}B^{L})}\right)$$
(4.29)

$$\ln \widehat{\Phi}^{V} = \left(\frac{2\sum_{k}^{c} y_{k} b_{k,i}}{b^{V}} - 1\right) (Z^{V} - 1) - \ln(Z^{V} - B^{V}) + \frac{A^{V}}{2\sqrt{2}B^{V}} \left(\frac{2\sum_{k}^{c} y_{k} a_{k,i}}{a^{V}} - \frac{2\sum_{k}^{c} y_{k} b_{k,i}}{b^{V}} + 1\right) \ln\left(\frac{Z^{V} + (1 - \sqrt{2}B^{V})}{Z^{V} + (1 + \sqrt{2}B^{V})}\right)$$
(4.30)

Para realizar a modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários aplicou-se o método de BOLHA P, isso quer dizer, dada a temperatura e a composição na fase líquida, calcula-se a pressão e a composição na fase vapor, de acordo com a Regra de Fases de Gibbs (MICHELSEN; MOLLERUP, 2007).

Na otimização dos parâmetros de interação binária do modelo, utilizou-se um dos métodos existentes para problemas de soma dos mínimos quadrados, o método proposto por Levenberg (1944) e aperfeiçoado por Marquardt (1963). O método iterativo de Levenberg-Marquardt é muito utilizado para minimização em sistemas não-lineares, no qual a conversão é acelerada devido ao parâmetro de *damping*, característico do método, que influencia tanto na direção a ser tomada, quanto no tamanho do passo a ser dado na iteração seguinte. Por se tratar de um método iterativo, alguns critérios de parada são adotados como um valor de erro positivo definido para que a modelagem se encerre assim que o valor calculado para uma determinada função objetivo seja atendido, um valor de incremento pequeno para que, quando atingido, a iteração seguinte não seja necessária e uma tolerância de iterações para evitar que o programa entre em um *loop* infinito.

Para a modelagem termodinâmica realizada neste trabalho, foi utilizado o ambiente de programação do MATLAB® e os parâmetros que são modificados a cada iteração são os valores da pressão, da composição em fase vapor e dos parâmetros de interação binária k_{ij} e l_{ij} .

4.2.1 Valor inicial dos parâmetros variáveis

O método iterativo de otimização irá calcular os melhores valores para a pressão e para a composição em fase vapor a partir dos valores fornecidos para a temperatura e para a composição em fase líquida, visto que o método de BOLHA P está sendo empregado. Para tanto, é necessário fornecer um chute inicial para os cálculos da primeira iteração para que o método de Levenberg-Marquardt inicie a otimização em busca do valor que melhor atenda aos critérios estabelecidos. Para o chute inicial, foi utilizada a correlação de Wilson (1969), equação 4.31, para se aproximar do comportamento real das substâncias.

$$K_i = \left(\frac{P_{ci}}{P}\right) \cdot exp\left[5,37(1+\omega_i)(1+\frac{T_{ci}}{T})\right]$$
(4.31)

Onde K_i é a razão de equilíbrio que é definida na equação 4.32.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \tag{4.32}$$

A razão de equilíbrio demonstra em qual estado o composto tende a ser encontrado para determinadas condições do sistema.

Aplicando o somatório na equação 4.32, tem-se:

$$\sum_{i}^{n} x_i K_i = \sum_{i}^{n} y_i = 1 \tag{4.33}$$

Finalmente, aplicando a correlação de Wilson à equação 4.33 e retirando a pressão do somatório por ser a mesma para todas as substâncias no meio, obtém-se a equação para o chute inicial da pressão.

$$P = \sum_{i}^{n=2} x_{i} \cdot P_{ci} \cdot exp\left[5,37(1+\omega_{i})(1+\frac{T_{ci}}{T})\right]$$
(4.34)

Para o chute inicial da composição em fase vapor, foi usada a lei de Raoult, equação 4.35, com a correlação de Lee-Kesler, equação 4.36, para o cálculo da pressão de saturação do componente 1 da mistura a partir de dados já obtidos – pressão crítica, temperatura crítica

e fator acêntrico – nas fontes das quais foram pegos os dados experimentais (AHMED, 2007). O chute inicial para o componente 2 era facilmente obtido pela relação $y_1 + y_2 = 1$.

$$y_i P = x_i P^{sat} \tag{4.35}$$

$$\ln P^{sat} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} \tag{4.36}$$

Onde:

$$f^{(0)} = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862.\ln T_r + 0,169347.T_r^6$$
(4.37)

$$f^{(1)} = 15,2518 - \frac{156878}{T_r} - 13,4721.\ln T_r + 0,43577.T_r^6$$
(4.38)

Como a intenção da modelagem termodinâmica é encontrar um ótimo global para o ajuste dos dados experimentais ao modelo proposto, o programa realizou uma varredura dos desvios obtidos para diferentes chutes iniciais do parâmetro de interação binária k_{ij} , de -0,99 a 0,99 com um passo de 0,01, para o modelo que utilizou vdW1 como regra de mistura. Enquanto que, para o modelo que utilizou a regra de mistura vdW2, a varredura feita para k_{ij} e l_{ij} cobriu o intervalo entre -0,30 e 0,30 com um passo de 0,05 para ambos os parâmetros de interação binária. O melhor resultado entre todos os obtidos pela varredura era imprimido na tela.

4.2.2 Critérios para a modelagem termodinâmica

A modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor foi feita de maneira a atender aos critérios citados no final do item 4.2, como minimizar uma função objetivo por meio do ajuste dos dados experimentais utilizando o modelo termodinâmico de Peng-Robinson com as seguintes regras de misturas: vDW1 (k_{ij}) e vDW2 (k_{ij} e l_{ij}). A função objetivo, *FO*, foi determinada como o somatório dos desvios entre as pressões calculada e experimental e entre as composições da fase vapor calculada e experimental, como mostrado na equação 4.39.

$$FO = \sum_{i=1}^{N} \left[W_1\left(\left| \frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{P_i^{exp}} \right| \right) + W_2\left(\left| \frac{y_i^{exp} - y_i^{calc}}{y_i^{exp}} \right| \right) \right]$$
(4.39)

Onde N representa o número de pontos experimentais para uma dada temperatura do sistema em estudo, W_1 e W_2 são pesos relacionados ao erro experimental para os valores calculados para a pressão e para a composição da fase vapor, respectivamente, e respeitam a relação abaixo:

$$W_1 + W_2 = 1 \tag{4.40}$$

Inicialmente, para todos os sistemas, o valor de erro (ou valor aceitável) para a função objetivo foi ajustado em $1x10^{-4}$, o valor de incremento para que a iteração seguinte não fosse necessária foi ajustado em $1x10^{-5}$ e a tolerância da quantidade de iterações realizadas em $1x10^3$. Assim como, o valor padrão para os pesos W_1 e W_2 é de 0,5. Todos esses valores padrões eram passíveis de alteração, caso a modelagem não fosse possível.

Durante a execução do programa, caso a equação 4.20, aplicada para a fase líquida ou para fase vapor, não retornasse três raízes reais, ou seja, não retornasse valores que matematicamente garantiriam o sistema na região de equilíbrio líquido-vapor, para um determinado chute inicial do parâmetro de interação binária, o valor era ignorado pelo programa e seguia-se a varredura com o próximo valor do parâmetro.

Se com nenhum valor inicial da varredura dos parâmetros de interação binária o modelo convergisse, era possível que o ajuste dos critérios fosse muito rigoroso. Portanto, caso a modelagem não fosse possível com os valores padrões dos critérios do método de otimização ou dos pesos da função objetivo, os valores eram alterados sistematicamente até que algum resultado fosse encontrado. Em todas as modelagens realizadas, seguiu-se a seguinte ordem em busca de resultados para a modelagem: primeiramente, modificava-se os valores dos pesos respeitando a equação 4.40; caso não fosse possível, multiplicava-se por 10 os valores de incremento para que a iteração seguinte não fosse necessária e testava-se novamente as combinações de pesos; se não fosse possível ainda obter resultados, retornava-se os pesos aos valores padrões e o valor de erro da função objetivo era multiplicado por 10; permanecendo a impossibilidade na modelagem, repetiam-se as modificações dos pesos, seguido da multiplicação por 10 nos valores de incremento testando novamente as combinações de pesos e, por fim, aumentava-se o erro da função objetivo. Caso o erro

atingisse o valor de 0,1, a modelagem era verificada com incrementos de 0,01 e não mais por uma multiplicação por 10.

A avaliação do modelo termodinâmico proposto foi submetida aos seguintes critérios para aceitação: desvio percentual de 10,0% na pressão e de 5,0% na composição da fase vapor. Os desvios foram calculados para cada ponto experimental de acordo com as equações a seguir:

$$\Delta P = \left(\left| \frac{P^{exp} - P^{calc}}{P^{exp}} \right| \right) x 100 \tag{4.41}$$

$$\Delta y = \left(\left| \frac{y_1^{exp} - y_1^{calc}}{y_1^{exp}} \right| \right) x 100 \tag{4.42}$$

Para cada sistema, as propriedades críticas e o fator acêntrico, de cada substância envolvida no equilíbrio, foram utilizados segundo a fonte referenciada para que a modelagem seguisse de acordo com os dados relatados na literatura. Caso uma fonte não disponibilizasse alguma dessas informações para um determinado composto, eram adotados os valores de outra fonte.

4.3 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

Para esta dissertação, denomina-se como simulação termodinâmica o processo realizado para a modelagem por meio das redes neurais artificiais por se tratar de um método preditivo que não utiliza em sua estrutura fundamentos termodinâmicos, ou seja, as redes neurais artificiais, como explicado no item 3.6, são baseadas no funcionamento de neurônios naturais e dependem de uma quantidade de dados precisos para que suas etapas de treinamento e de teste sejam bem executadas e bons modelos sejam obtidos para que a etapa de predição tenha sucesso. Dessa forma, nenhum modelo termodinâmico é adotado no ajuste dos valores calculados aos valores experimentais, apenas são executadas rotinas de treinamentos com uma maioria dos dados experimentais em busca de modelos que melhor se adaptem às informações de entrada. Assim que obtido um modelo, uma etapa de testes é realizada com parte dos dados remanescentes e, com o melhor modelo encontrado, dentre as

iterações com uma determinada arquitetura, se executa a etapa de predição para os dados não utilizados nas etapas de treinamento e de testes.

Os cálculos foram realizados no ambiente do MATLAB®, por meio de um programa desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa (ARCE; VILELLA; VALDERRAMA, 2017), a Figura 4.1 ilustra a interface gráfica do programa. A arquitetura deve ser selecionada no menu "Arquitectura RNA", no qual há opções para utilização de três e de quatro camadas de neurônios. A quantidade de neurônios em cada bloco é arbitrada pelo usuário, exceto na última camada, em que pode ser visto um "N" bloqueando a edição da informação, devido à definição do número de neurônios ser relativa à quantidade de variáveis de saída do estudo. Neste caso, serão duas variáveis de saída, a pressão e a composição em fase vapor; portanto, haverá dois neurônios na última camada da arquitetura adotada. A definição da quantidade de variáveis de saída é feita pela leitura do arquivo Excel auxiliar contendo todos os dados dispostos de acordo com a programação. Em "Configurações", é possível escolher a quantidade de iterações que serão realizadas e o erro máximo permitido pelo método de otimização que também é selecionado pelo usuário. Neste trabalho, foi utilizado o método de Levenberg-Marquardt, assim como na modelagem termodinâmica. Outra configuração definida pelo usuário é a quantidade de treinamento e de testes que serão realizadas para os dados, que foi adotada como 50 para todas as arquiteturas avaliadas, ou seja, a quantidade de modelos que serão obtidos durante a execução do programa. Com as configurações definidas, basta clicar em "Treino e Teste" para executar o programa. Os dados podem ser inseridos manualmente pelo botão "Inserir data" ou editando o arquivo auxiliar em Excel.

Uma vez que os 50 modelos foram obtidos, todos ficam salvos e o melhor modelo deve ser selecionado no menu "Predição a partir do arquivo RNA", após a avaliação de todos os desvios calculados dispostos no arquivo Excel auxiliar, para que a predição seja realizada para os dados reservados com esta finalidade.



Figura 4.1 – Interface gráfica do usuário (GUI) do programa computacional

Fonte: Arquivo pessoal.

A simulação termodinâmica visa analisar a qualidade dos desvios obtidos sem a utilização de descritores moleculares e com a utilização dos descritores moleculares. Os cálculos para os desvios são levemente diferentes das equações 4.41 e 4.42, uma vez que o interesse está no desvio médio para os dados preditos pelos modelos obtidos na etapa de treinamento.

O desvio médio para os dados obtidos na etapa de predição se deve ao fato de que todos os dados experimentais, consistentes ou inconsistentes, são dispostos aleatoriamente no arquivo auxiliar em Excel, ou seja, não há desvios pontuais para se avaliar a predição para um sistema determinado; logo, o desvio médio (equações 4.43 e 4.44) oferece uma análise da qualidade do modelo obtido para a predição de sistemas binários que contenham compostos presentes na produção de biodiesel.

$$\overline{\Delta P} = \frac{100}{N_{total}} x \sum_{n}^{N_{total}} \frac{|P^{pred} - P^{exp}|_n}{P_n^{pred}}$$
(4.43)

$$\overline{\Delta y_1} = \frac{100}{N_{total}} x \sum_{n}^{N_{total}} \frac{|y_1^{pred} - y_1^{exp}|_n}{y_{1,n}^{pred}}$$
(4.44)

Onde N_{total} é o número de pontos experimentais utilizado na etapa em questão e o sobrescrito *pred* é utilizado para os valores preditos pela simulação.

Para a simulação termodinâmica, há um total de 422 dados experimentais para diversos sistemas binários encontrados na literatura que envolvam componentes que estão relacionados à produção de biodiesel. Do total, cerca de 85%, 360 dados foram utilizados na etapa de treinamento que é considerada a mais importante, pois se trata da etapa em que a rede neural artificial aprende com as informações fornecidas, a fim de gerar um modelo. Do restante, 32 dados foram utilizados para a etapa de testes e 30 para a etapa da predição.

Um esquema simples para o funcionamento das RNA é apresentado na Figura 4.2. Na camada de entrada, são inseridas as variáveis independentes, nas camadas posteriores, as informações são distribuídas entre os neurônios de maneira a obter diferentes pesos e fatores biases até que um modelo com menores desvios seja armazenado para testes. Na última camada, por meio do melhor modelo, predições para as variáveis dependentes são realizadas.



Figura 4.2 – Arquitetura para as redes neurais artificiais utilizadas

Fonte: Arquivo pessoal.

Como é mostrado na Figura 4.2, a inserção dos descritores moleculares para as simulações acontece juntamente com as variáveis independentes que são as propriedades críticas, a temperatura e a composição da fase líquida. Os descritores moleculares, obtidos pelo Dragon 7® para este trabalho, são apresentados na Tabela 4.1 e seus valores são mostrados na Tabela A.2 no Apêndice A.

O fluxograma completo da simulação termodinâmica é visto na Figura 4.3, na qual, para a etapa de aprendizagem, são inseridas as variáveis independentes e as variáveis dependentes (360 conjuntos de dados) para que a rede neural artificial busque a melhor correlação, por meio do método de otimização de Levenberg-Marquardt, entre essas informações armazenando arquivos contendo os pesos (w_tm.mat) e os fatores de deslocamento (b_tm.mat) para cada rotina executada. Ao final desta etapa, 50 modelos são armazenados. Para a etapa de testes, as variáveis dependentes e as variáveis independentes (32 conjuntos de dados) são inseridas, a fim de que os desvios sejam obtidos pelos modelos matemáticos obtidos na etapa anterior. Finalmente, para a etapa de predição, o melhor modelo matemático, isto é, aquele que gerar os menores desvios relativos para as variáveis dependentes reservadas para a predição (30 conjuntos de dados), os valores para as variáveis dependentes são preditos. Esse procedimento foi executado para cada arquitetura estudada neste trabalho.





Fonte: Arquivo pessoal.

Código	Descrição
MW	massa molar
Nc	número de carbonos
Pol	número de polaridade
X0	índice de conectividade de ordem 0
XMOD	índice modificado de Randic
RDCHI	índice semelhante ao Randic da soma das distâncias recíprocas
nRCOOH	número de ácidos carboxílicos alifáticos
nRCOOR	número de ésteres alifáticos
nHAcc	número de átomos receptores para ligações H (com átomos de N, O, F)
$TDC \Lambda (T_{at})$	área superficial polar topológica usando contribuições polares de átomos de
1P5A(10t)	N, O, S, P
SAtot	área superficial total para os descritores semelhantes aos P_VSA
SAacc	área superficial dos átomos receptores
VvdwMG	volume de van der Waals relacionado com o volume de McGowan
VvdwZAZ	volume de van der Waals obtido da equação de Zhao-Abraham-Zissimos

Tabela 4.1 – Descrição dos descritores moleculares utilizados neste trabalho

Os descritores moleculares são adotados apenas para os solutos dos sistemas binários estudados, ou seja, os descritores moleculares do metanol, do etanol e do dióxido de carbono não são utilizados.

Os critérios adotados para verificar se a simulação termodinâmica gera bons resultados são os mesmos utilizados na modelagem termodinâmica, 10,0% de desvio para os cálculos referentes à pressão e 5,0% para os cálculos referentes à composição em fase vapor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O metanol, o etanol e o dióxido de carbono foram designados como componente 1, enquanto diversos triacilgliceróis, ésteres, álcoois e ácidos graxos foram designados como componente 2. Em alguns sistemas, para o componente 1, as condições do sistema são próximas às condições críticas e, em outros, o sistema é submetido a condições supercríticas. Para uma exposição mais organizada, os sistemas contendo metanol, etanol e dióxido de carbono foram separados em diferentes seções e, na sequência, os resultados das simulações termodinâmicas por meio das redes neurais artificiais são apresentados.

5.1 SISTEMAS CONTENDO METANOL

Primeiramente, são apresentados os sistemas binários que contêm metanol em equilíbrio com diversas substâncias. As características físicas dos sistemas binários utilizados nessa avaliação se encontram na Tabela 5.1. Nesta tabela, N_T , ΔT , ΔP , Δx_1 , Δy_1 representam o número total de pontos experimentais de determinado sistema, o intervalo de temperatura, o intervalo da pressão, o intervalo da fração molar na fase líquida para o componente 1, e o intervalo da fração molar na fase vapor do metanol, respectivamente.

1		1	1 3			
Sistema: Metanol (1) +	N _T	Δ <i>T</i> [K]	ΔP [MPa]	Δx_1	Δy_1	Ref.
Trioleína	16	473,0 - 503,0	2,86 - 5,49	0,8207 - 0,9849	0,9995 - 1,0000	[1]
Trioleína	21	353,2 - 463,2	6,00 - 10,00	0,0700 - 0,8100	0,9580 - 1,0000	[2]
Ésteres C18	15	523,0-573,0	2,45 - 11,45	0,4650 - 0,9160	0,9860 - 1,0000	[3]
Laurato de metila	20	493,0 - 543,0	2,16-8,49	0,4330 - 0,8950	0,9800 - 0,9999	[4]
Miristato de metila	19	493,0 - 543,0	2,41 - 8,42	0,3900 - 0,8980	0,9910 - 0,9999	[4]
Laurato de metila	8	493,2	1,99 – 4,89	0,4139 - 0,8828	0,9926 - 0,9978	[5]
Glicerol	22	493,0 - 573,0	3,03 - 11,01	0,4310 - 0,9650	0,9630 - 0,9999	[6]

Tabela 5.1 – Sistemas binários utilizados na modelagem do ELV envolvendo metanol e componentes presentes na produção de biodiesel

[1]: Glisic et al. (2007); [2]: Tang et al. (2006); [3]: Fang et al. (2008); [4]: Shimoyama et al. (2007); [5]: Shang et al. (2016); [6]: Shimoyama et al. (2009)

Para o sistema formado por metanol e trioleína, Glisic et al. (2007) consideraram que o óleo de girassol utilizado na produção de biodiesel é basicamente composto por trioleína, o componente mais abundante do composto, para que simplificações fossem feitas nos cálculos de suas propriedades críticas, em vista da pequena disponibilidade de dados para alguns compostos presentes no óleo de girassol. Neste sistema, os dados experimentais foram coletados pelos autores em condições subcríticas, na região de 543,0-573,0*K*, por se tratar de um sistema reativo a condições supercríticas. Na Tabela 5.2, são apresentadas as propriedades críticas e o fator acêntrico dos componentes envolvidos neste sistema binário.

Tabela	5.2 –	Propriedades	físicas	e	críticas	para	0	primeiro
		sistema metai	nol – tri	ole	eína			

Componente	T_c [K]	P _c [MPa]	ω
Metanol ^[1]	512,6	7,85	0,565
Trioleína ^[1]	977,9	0,33	1,978
	1 011 1	1 (2007	IN .

^[1] Dados obtidos de Glisic et al. (2007)

Para o primeiro sistema formado pelo metanol e a trioleína, o teste de consistência termodinâmica proposto revelou que os dados experimentais para todas as temperaturas estudadas são considerados termodinamicamente consistentes apresentando pequenos desvios de acordo com a equação 4.4. Os resultados são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do primeiro sistema metanol (1) – trioleína (2)

D	ados expe	rimentai	s ^[1]	C	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	3,97	0,9744	0,9997	-	CONSISTENTE
472.0	3,67	0,9413	0,9998	0,2964	CONSISTENTE
473,0	3,41	0,9087	0,9996	-0,0098	CONSISTENTE
	2,92	0,8540	0,9996	0,1789	CONSISTENTE
	4,53	0,9655	0,9999	-	CONSISTENTE
102 0	4,25	0,9557	0,9999	-0,1670	CONSISTENTE
485,0	3,99	0,9292	1,0000	0,1642	CONSISTENTE
	3,11	0,8642	0,9998	0,0172	CONSISTENTE
					(continua)

(conclusão)

D	ados expe	rimentai	s ^[1]	С	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	4,86	0,9755	0,9997	-	CONSISTENTE
402.0	4,80	0,9729	0,9997	0,0096	CONSISTENTE
495,0	4,35	0,9569	0,9999	0,1931	CONSISTENTE
	4,04	0,9170	0,9999	0,0030	CONSISTENTE
	5,60	0,9849	0,9998	-	CONSISTENTE
502.0	5,20	0,9775	0,9999	0,3920	CONSISTENTE
303,0	3,80	0,8906	0,9997	0,6308	CONSISTENTE
	3,00	0,8207	0,9995	0,1470	CONSISTENTE

Tabela 5.3 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do primeiro sistema metanol (1) – trioleína (2)

^[1] Dados obtidos de Glisic et al. (2007)

Os desvios na pressão e na composição na fase vapor obtidos entre os valores calculados pelo modelo termodinâmico proposto e os dados experimentais coletados por Glisic et al. (2007) são apresentados na Tabela 5.4. Nesta tabela também são mostrados os parâmetros de interação binária obtidos na modelagem termodinâmica utilizando a regra de mistura vdW1, k_{ij} , e vdW2, k_{ij} e l_{ij} . Sabe-se que o parâmetro de interação binária leva em conta as interações entre as moléculas i e j. Se as moléculas diferem no tamanho, o valor de k_{ij} tende a ser maior, positivo ou negativo, e se as moléculas são simples, o valor de k_{ij} tende a zero (MICHELSEN; MOLLERUP, 2007). Por outro lado, o k_{ij} também é dependente da temperatura, como é apontado por Brignole et al. (2013). Ambos os critérios descritos anteriormente são verificados nesta pesquisa para todos os sistemas binários estudados.

Apenas nas modelagens para a temperatura de 473,0*K* utilizando a regra de mistura vdW1 e para ambas as regras de mistura à temperatura de 503,0*K* necessitaram de alterações no valor padrão do erro para a função objetivo, sendo ajustado em $1x10^{-3}$ e $1x10^{-2}$, respectivamente. Os demais critérios foram mantidos em seus valores padrões.

Pelos resultados da Tabela 5.4, a maioria dos dados se encontra dentro da faixa de desvio estabelecida para que o modelo proposto seja aceitável nessas condições, proporcionando desvios pequenos para os ajustes. Apesar dos modelos apresentarem dados com desvios maiores que o critério estabelecido à temperatura de 503,0*K*, observa-se que ajuste do modelo com a regra de mistura de vdW2 é ligeiramente melhor.

ol	
0	
ar	
H.	
B	
Ц	
.9	
<u>,</u> Ц	
19	
· 🗄	
2,	
а	
В	
Ð	
s	
· 着	
-	
9	
·Ħ.	
g	
Ц	
·Ē	
р	
0	
Ð	
\sim	
Щ	
0	
Ğ	
Ļ.	
ö	
٠Ē	
n	
ъ,	
.Ħ	
Ъ	
2	
Ξ	
н.	
Ę	
С	
E.	
B.	
g	
3	
Hong -	
ŏ	
Ā	
H	
la	
ц	
S	
2	
.Ħ	
Б	
5	
~	
õ	
őp	
ado	
ltado	
sultado	
esultado	
resultado	
e resultado:	
s e resultado	
es e resultado	
ntes e resultado	
entes e resultado:	
stentes e resultado:	
sistentes e resultado:	
nsistentes e resultado:	
onsistentes e resultado:	
consistentes e resultado:	
s consistentes e resultado	
ais consistentes e resultado	
ntais consistentes e resultado	
entais consistentes e resultado	2)
nentais consistentes e resultado	(2)
imentais consistentes e resultado	a (2)
primentais consistentes e resultado	na (2)
perimentais consistentes e resultado	eína (2)
xperimentais consistentes e resultado	oleína (2)
experimentais consistentes e resultado	ioleína (2)
s experimentais consistentes e resultado	trioleína (2)
os experimentais consistentes e resultado	+ trioleína (2)
dos experimentais consistentes e resultado	+ trioleína (2)
ados experimentais consistentes e resultado	(1) + trioleína (2)
Dados experimentais consistentes e resultado	(1) + triole(na (2))
- Dados experimentais consistentes e resultado	(1) + trioleína (2)
 I – Dados experimentais consistentes e resultado 	(1) + trioleína (2)
.4 – Dados experimentais consistentes e resultado	(1) + trioleína (2)
5.4 – Dados experimentais consistentes e resultado	(1) + trioleína (2)
a 5.4 - Dados experimentais consistentes e resultado	(1) + trioleína (2)
ela 5.4 – Dados experimentais consistentes e resultado	(1) + trioleína (2)
bela 5.4 – Dados experimentais consistentes e resultado	(1) + trioleína (2)
abela 5.4 - Dados experimentais consistentes e resultado	(1) + trioleína (2)
Tabela 5.4 - Dados experimentais consistentes e resultado	(1) + trioleína (2)

	~													
		[][][]]				vdW1					Vbv	<i>W</i> 2		
	Expen	mental			Jalculado		De	svio		Calcu	lado		De	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	${y_1}$	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,9744	3,97	0,9997		4,14	1,0000	4,24	0,0300			4,10	1,0000	3,24	0,0300
0 2 2 4	0,9413	3,67	0,9998		3,71	1,0000	1,22	0,0200		0 1160	3,77	1,0000	2,62	0,0200
4/0,0	0,9087	3,41	0,9996	-0,1211	3,35	1,0000	1,61	0,0400	-0,0/01	0,1109	3,41	1,0000	0,06	0,0400
	0,8540	2,92	0,9996		2,90	1,0000	0,78	0,0400			2,87	1,0000	1,79	0,0400
	0,9655	4,53	0,9999		4,50	1,0000	0,58	0,0100			4,52	1,0000	0,21	0,0100
	0,9557	4,25	0,9999	01510	4,31	1,0000	1,45	0,0100	0.0015	1511	4,36	1,0000	2,69	0,0100
400,0	0,9292	3,99	1,0000	01010-	3,87	1,0000	2,93	0,0000	0 0100,0-	0,1044	3,95	1,0000	0,88	0,0000
	0,8642	3,11	0,9998		3,16	1,0000	1,49	0,0200			3,10	1,0000	0,22	0,0200
	0,9755	4,86	0,9997		5,13	1,0000	5,46	0,0300			5,13	1,0000	5,49	0,0300
	0,9729	4,80	0,9997		5,03	1,0000	4,89	0,0300	03000		5,04	1,0000	4,90	0,0300
490,0	0,9569	4,35	0,9999	1077,0-	4,54	1,0000	4,37	0,0100	- 00777.0-	coun'n	4,54	1,0000	4,35	0,0100
	0,9170	4,04	0,9999		3,70	1,0000	8,33	0,0100			3,70	1,0000	8,32	0,0100
	0,9849	5,60	0,9998		6,08	1,0000	8,51	0,0200			6,34	1,0000	13,18	0,0200
502.0	0,9775	5,20	0,9999		5,64	1,0000	8,55	0,0100	0 2010	1000	5,96	1,0000	14,71	0,0100
n'ene	0,8906	3,80	0,9997	0/00/-	3,11	1,0000	18,15	0,0300	0 0107,0-	0,0014	3,67	1,0000	3,46	0,0300
	0,8207	3,00	0,9995		2,38	1,0000	20,54	0,0500			2,81	1,0000	6,36	0,0500
^[1] Dados	obtidos de	Glisic et al.	. (2007)											

Os gráficos gerados a partir dos dados experimentais e dos calculados através da modelagem termodinâmica, para fins de comparação, são apresentados nas figuras após as respectivas tabelas que contêm os resultados da modelagem termodinâmica em cada sistema binário estudado. Em todas as figuras, a cor azul representa as curvas para fase líquida (L) e a cor vermelha representa as curvas para a fase vapor (V).

O primeiro sistema metanol – trioleína é representado nas Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4. Como discutido pelos resultados apresentados na Tabela 5.4, ambos os modelos apresentam um bom ajuste aos dados experimentais, tanto que os maiores desvios encontrados na Tabela 5.4 são pouco notados nos gráficos, uma vez que o comportamento das curvas os fazem parecer uma linha de tendência para os dados experimentais. Destaca-se apenas que o modelo que utiliza a regra de mistura de vdW2 gerou os resultados com menores desvios em relação ao outro modelo proposto, visto com mais clareza na Figura 5.4, portanto sendo o mais adequado para a modelagem termodinâmica do sistema estudado.

Figura 5.1 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) trioleína (2) (T = 473,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,1277$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,0701$; $l_{ij} = 0,1169$). Referência: Tabela 5.4.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.2 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) (T = 483,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,1510$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,0815$; $l_{ij} = 0,1544$). Referência: Tabelas 5.4.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.3 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) (T = 493,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,2231$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,2258$; $l_{ij} = -0,0083$). Referência: Tabelas 5.4.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.4 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) trioleína (2) (T = 503,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,3376$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,2013$; $l_{ij} = 0,0814$). Referência: Tabelas 5.4.



Fonte: Arquivo pessoal.

Tang et al. (2006) também utilizaram a trioleína para sua pesquisa por ser um dos componentes mais abundantes em diversos óleos vegetais como o óleo de soja e o óleo de canola, além do óleo de girassol. As propriedades críticas e o fator acêntrico utilizados na modelagem constam na Tabela 5.5.

Componente	T_c [K]	P _c [MPa]	ω
Metanol ^[1]	512,6	7,85	0,565
Trioleína ^[2]	954,1	0,36	1,686

Tabela 5.5 – Propriedades físicas e críticas para o segundo sistema metanol – trioleína

^[1] Dados obtidos de Glisic et al. (2007)

^[2] Dados obtidos de Tang et al. (2006)

Os resultados do teste de consistência termodinâmica e os dados experimentais se encontram na Tabela 5.6. Pode-se notar que vários dados foram considerados inconsistentes devido ao desvio da área, equação 4.4, não respeitar os critérios adotados.

D	ados expe	rimentai	s ^[2]	Сог	nsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	6,00	0,1860	0,9980	-	CONSISTENTE
353,2	8,00	0,1070	1,0000	-31814,9742	INCONSISTENTE
	10,00	0,0700	1,0000	0,0429	CONSISTENTE
	6,00	0,5660	0,9960	-	CONSISTENTE
393,2	8,00	0,4330	0,9990	-546539,9233	INCONSISTENTE
	10,00	0,3430	0,9990	-0,1511	CONSISTENTE
	6,00	0,6760	0,9960	-	CONSISTENTE
413,2	8,00	0,5920	0,9950	-1,8107	CONSISTENTE
	10,00	0,5960	0,9980	-40847,7949	INCONSISTENTE
	6,00	0,7300	0,9930	-	CONSISTENTE
433,2	8,00	0,6900	0,9920	-1,7825	CONSISTENTE
	10,00	0,6870	0,9910	-1,1960	CONSISTENTE
	6,00	0,7490	0,9900	-	CONSISTENTE
443,2	8,00	0,7320	0,9840	33,0972	INCONSISTENTE
	10,00	0,7730	0,9880	-148,0662	INCONSISTENTE
	6,00	0,7460	0,9860	-	CONSISTENTE
453,2	8,00	0,7330	0,9800	-2,7040	CONSISTENTE
	10,00	0,7770	0,9820	-11,2863	CONSISTENTE
	6,00	0,7770	0,9880	-	CONSISTENTE
463,2	8,00	0,7910	0,9610	119,5439	INCONSISTENTE
	10,00	0,8100	0,9580	-0,8116	CONSISTENTE

Tabela 5.6 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do segundo sistema metanol (1) – trioleína (2)

^[2] Dados obtidos de Tang et al. (2006)

Na Tabela 5.7, são mostrados os resultados para a modelagem termodinâmica dos dados experimentais termodinamicamente consistentes. É possível reparar que os desvios são altos e nenhum dos modelos propostos confere um ajuste adequado para os valores calculados para a pressão, entretanto todos os desvios calculados para a composição em fase vapor estão dentro dos 5,0% estabelecidos como desvio máximo tolerável.

Ao analisar os resultados obtidos entre os dois sistemas metanol – trioleína, nota-se a diferença considerável entre as propriedades críticas e o fator acêntrico utilizados para a trioleína pelos diferentes autores, Tabelas 5.2 e 5.5, uma vez que utilizaram métodos distintos para obtê-los, o que pode ter influenciado durante os cálculos na modelagem. Outro ponto a ser considerado é que Tang et al. (2006) não disponibilizaram as propriedades críticas e o fator acêntrico empregados em sua pesquisa para o metanol e, por isso, neste trabalho, se optou pela utilização dos mesmos dados do metanol usados por Glisic et al. (2007).

Os modelos termodinâmicos propostos podem também não ser adequados para as condições empregadas por Tang et al. (2006) que utilizaram um intervalo de pressão mais alto e um intervalo de temperatura mais baixo do que Glisic et al. (2007), como se observa na Tabela 5.1, o que justificaria o melhor ajuste conseguido no primeiro sistema em comparação ao segundo. Para que fosse possível a modelagem, em alguns casos, como para a temperatura 393.2*K*, o erro teve de ser ajustado a $1x10^{-1}$ para que o modelo convergisse.

Devido a alguns valores altos, Tabela 5.7, para os parâmetros de interação binária, o que diverge dos valores mais baixos comumente encontrados na literatura do tema, pode-se dizer que as regras de mistura empregadas no modelo são muito simples para a complexidade do sistema nas condições em questão.

sistema binário: metanol	
do segundo	
gem termodinâmica do ELV o	
ados obtidos na modelaș	
entais consistentes e result	2)
Dados experime	(1) + trioleína (2)
Tabela 5.7 – J	-

	Fynerii	nental ^[2]				vdW1					Wbv	V2		
	Tryper				Calculado		De	svio		Calcu	lado		Des	vio
<i>T</i> [K]	χ_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
0 C 2 C	0,1860	6,00	0,9980	21220	3,15	1,0000	47,50	0,2004		0160	0,00	1,0000	99,99	0,2004
7,000	0,0700	10,00	1,0000	c1/c,U	0,99	1,0000	90,07	0,0000	-0,2434	CC01,U	0,00	1,0000	100,00	0,0000
202 7	0,5660	6,00	0966'0	0.3610	4,24	1,0000	29,33	0,4016	0 1000	0 1005	1,29	1,0000	78,48	0,4016
7,060	0,3430	10,00	0666,0	0100,0	3,19	1,0000	68,05	0,1001	-0,1990	-0,1990	4,13	1,0000	58,74	0,1001
12.7	0,6760	6,00	0,9960	07620	4,49	1,0000	25,13	0,4016	0 7752	0.0114	4,51	1,0000	24,87	0,4016
7,014	0,5920	8,00	0,9950	0007,0	4,25	1,0000	46,88	0,5025	CC/2,0	0,0114	4,20	1,0000	47,54	0,5025
	0,7300	6,00	0,9930		5,04	1,0000	15,93	0,7049			5,32	1,0000	11,32	0,7049
433,2	0,6900	8,00	0,9920	0,2228	4,95	1,0000	38,11	0,8065	0,3251	0,1122	4,98	1,0000	37,78	0,8065
	0,6870	10,00	0,9910		4,94	1,0000	50,58	0,9082			4,94	1,0000	50,58	0,9082
443,2	0,7490	6,00	0,9900	-0,1767	4,99	1,0000	16,84	1,0101	-0,2139	-0,0788	5,63	1,0000	6,20	1,0101
	0,7460	6,00	0,9860		5,55	1,0000	7,43	1,4199			5,82	1,0000	3,01	1,4199
453,2	0,7330	8,00	0,9800	0,1816	5,51	1,0000	31,16	2,0408	0,3264	0,1863	5,58	1,0000	30,24	2,0408
	0,7770	10,00	0,9820		5,63	1,0000	43,67	1,8330			6,19	1,0000	38,13	1,8330
1627	0,7770	6,00	0,9880	0 1516	5,74	1,0000	4,28	1,2146	0.3180		5,84	1,0000	2,73	1,2146
1,001	0,8100	10,00	0,9580	01010	5,84	1,0000	41,61	4,3841	C01C'0	0,2001	6,50	1,0000	34,96	4,3841
^[2] Dado	s obtidos de	Tang et al.	. (2006)											

Como analisado previamente pelos dados expostos na Tabela 5.7, para o segundo sistema metanol – trioleína, alguns dados calculados apresentaram um alto desvio de seus respectivos dados experimentais de maneira tão acentuada que a curva calculada expressa um comportamento aquém ao que se esperaria pela posição dos dados experimentais, não apresentando qualquer proximidade aos dados experimentais plotados, Figuras 5.5 a 5.11, confirmando que os modelos termodinâmicos propostos não são capazes de se adequar ao sistema nas condições estudadas ou com as propriedades empregadas.

Figura 5.5 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) trioleína (2) (T = 353,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,5715$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,2434$; $l_{ij} = 0,1653$). Referência: Tabela 5.7.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.6 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) (T = 393,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,3610$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,1998$; $l_{ij} = -0,1995$). Referência: Tabela 5.7.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.7 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) (T = 413,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,2638$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,2753$; $l_{ij} = 0,0114$). Referência: Tabela 5.7.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.8 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) trioleína (2) (T = 433,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,2228$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,3251$; $l_{ij} = 0,1122$). Referência: Tabela 5.7.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.9 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) trioleína (2) (T = 443,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,1767$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,2139$; $l_{ij} = -0,0788$). Referência: Tabela 5.7.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.10 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) (T = 453,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,1816$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,3264$; $l_{ij} = 0,1863$). Referência: Tabela 5.7.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.11 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - trioleína (2) (T = 463,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,1516$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,3189$; $l_{ij} = 0,2607$). Referência: Tabela 5.7.



Fonte: Arquivo pessoal.

Fang et al. (2008) selecionaram ésteres com 18 carbonos (C18) na cadeia por se tratar da maioria dos ésteres que compõe os produtos da transesterificação do óleo de soja. As propriedades críticas e o fator acêntrico utilizados na modelagem termodinâmica do sistema binário formado por metanol e ésteres C18 são apresentados na Tabela 5.8.

Componente	T_c [K]	P _c [MPa]	ω
(1) Metanol ^[3]	512,6	8,10	0,565
(2) Ésteres C18 ^[3]	769,8	1,36	0,857

Tabela 5.8 – Propriedades físicas e críticas para o sistema metanol – ésteres C18

^[3] Dados obtidos de Fang et al. (2008)

Na Tabela 5.9, encontram-se os resultados para o teste de consistência termodinâmica. Para todos os dados experimentais, o desvio percentual das áreas é pequeno levando a considerar todos os dados como termodinamicamente consistentes.

D	ados expe	rimentai	s ^[3]	С	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	2,45	0,4650	1,0000	-	CONSISTENTE
	5,35	0,7310	0,9990	-2,7155	CONSISTENTE
523,0	6,46	0,8140	1,0000	0,4667	CONSISTENTE
	7,02	0,8630	1,0000	0,0104	CONSISTENTE
	7,80	0,9160	1,0000	-0,0318	CONSISTENTE
	4,59	0,5750	1,0000	-	CONSISTENTE
	6,10	0,6930	1,0000	-0,1786	CONSISTENTE
548,0	7,90	0,7900	1,0000	-0,1768	CONSISTENTE
	8,80	0,8380	0,9930	-2,1867	CONSISTENTE
	9,48	0,8610	0,9910	0,0400	CONSISTENTE
	6,03	0,6070	1,0000	-	CONSISTENTE
	7,01	0,6990	1,0000	-0,0170	CONSISTENTE
573,0	8,39	0,7510	0,9960	-2,0538	CONSISTENTE
	10,25	0,8330	0,9880	-1,7307	CONSISTENTE
	11,45	0,8600	0,9860	0,0150	CONSISTENTE

Tabela 5.9 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema metanol (1) – ésteres C18 (2)

^[3] Dados obtidos de Fang et al. (2008)

Na Tabela 5.10, os resultados para a modelagem termodinâmica são apresentados. Para a modelagem deste sistema binário, destaca-se que, para a temperatura menor de estudo, 503,0*K*, todos os parâmetros ajustáveis foram definidos em seus valores padrões, enquanto que, para as temperaturas superiores, alguns ajustes foram necessários como, a 543,0*K*, o erro da função objetivo foi definido em $1x10^{-1}$ para ambos os modelos, além da tolerância para realizar a iteração seguinte em $1x10^{-1}$ para vdW1 e em $1x10^{-3}$ para vdW2. Na temperatura de 573,0*K*, para que modelo com um parâmetro de interação binária convergisse, o ajuste de $3x10^{-1}$ para o erro foi necessário, enquanto o modelo com dois parâmetros de interação binária convergiu com erro de $1x10^{-1}$. Assim, já é possível reparar que houve uma maior facilidade do modelo com vdW2 em se adequar aos dados experimentais.

Ao analisar os desvios obtidos para a pressão, observa-se como o modelo termodinâmico que emprega a regra de mistura vdW2 se ajusta com maior qualidade aos dados experimentais, quando comparado aos desvios obtidos pelo modelo com a regra de mistura vdW1. Enquanto apenas três conjuntos de dados a 523,0*K* satisfazem o critério dos 10,0% para o desvio das pressões para vdW1, apenas um conjunto de dados não atende ao mesmo critério para vdW2. Para os desvios calculados para a composição em fase vapor, a quantidade de dados fora do critério adotado também é maior para vdW1.

Desse modo, conclui-se que a modelagem termodinâmica empregando a EdE-PR com a regra de mistura de vdW2 é melhor para o sistema formado por metanol e produtos da transesterificação do óleo de soja, quando submetido a condições supercríticas para o metanol, do que o modelo que utiliza vdW1.

	Fvnari	mantal ^[3]				vdW1					pv	W2		
	nodva	IIICIItal			Calculado		De	svio		Calc	sulado		De	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,4650	2,45	1,0000		2,75	0,9903	12,35	0,9700			2,45	0,9931	0,19	0,6900
	0,7310	5,35	0666,0		4,94	0,9903	7,70	0,8709			5,39	0,9942	0,80	0,4805
523,0	0,8140	6,46	1,0000	0,0013	5,81	0,9896	10,12	1,0400	0,0963	0,1433	6,45	0,9934	0, 19	0,6600
	0,8630	7,02	1,0000		6,40	0,9890	8,88	1,1000			7,04	0,9927	0,34	0,7300
	0,9160	7,80	1,0000		7,15	0,9880	8,39	1,2000			7,66	0,9315	1,80	6,8500
	0,5750	4,59	1,0000		3,25	0,9839	29,17	1,6100			4,11	0,9850	10,40	1,5000
	0,6930	6,10	1,0000		4,35	0,9872	28,62	1,2800			6,10	0,9677	0,05	3,2300
548,0	0,7900	7,90	1,0000	-0,1496	6,10	0,9888	22,83	1,1200	0,0141	0,1177	8,02	0,9918	1,49	0,8200
	0,8380	8,80	0,9930		7,35	0,9875	16,47	0,5539			10,21	0,9753	16,01	1,7825
	0,8610	9,48	0,9910		8,05	0,9861	15,13	0,4945			10,71	0,9771	13,02	1,4026
	0,6070	6,03	1,0000		7,52	0,9409	24,74	5,9100			4,74	0,9842	21,35	1,5800
	0,6990	7,01	1,0000		9,59	0,9433	36,85	5,6700			6,94	0,9879	1,05	1,2100
573,0	0,7510	8,39	0,9960	-0,0533	10,91	0,9465	30,00	4,9699	0,0633	0,2595	8,31	0,9898	0,98	0,6225
	0,8330	10,25	0,9880		13,19	0,9558	28,64	3,2591			10,06	0,9906	1,82	0,2632
	0,8600	11,45	0,9860		13,99	0,9604	22,16	2,5963			10,32	0,9919	9,87	0,5984
^[3] Dados	obtidos de	Fang et al.	. (2008)											

Tabela 5.10 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) +

99

Para o sistema metanol – ésteres C18, apenas para a primeira temperatura estudada (Figura 5.12), o modelo com um parâmetro de interação binária apresenta desvios dentro do critério adotado para a maioria dos dados, enquanto que, para as demais temperaturas, nenhum desvio para a pressão respeita o critério de 10,0%. Já o modelo com dois parâmetros de interação binária proporciona um ajuste de maior qualidade aos dados experimentais, como visto nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14., confirmando o que foi relatado pela análise da Tabela 5.10.

Figura 5.12 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) – ésteres C18 (2) (T = 523,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0013$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0963$; $l_{ij} = 0,1433$). Referência: Tabela 5.10.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.13 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) – ésteres C18 (2) (T = 548,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,1496$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0141$; $l_{ij} = 0,1177$). Referência: Tabela 5.10.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.14 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) – ésteres C18 (2) (T = 573,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0533$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0633$; $l_{ij} = 0,2595$). Referência: Tabela 5.10.



Fonte: Arquivo pessoal.

Sistemas com metanol e ésteres, originados de ácidos graxos com cadeias carbônicas de 12 e 14 carbonos, em condições próximas ao ponto crítico do metanol foram o foco de estudo para Shimoyama et al. (2007), devido à importância desse tipo de estudo para a aplicação em processos de produção de biodiesel em condições supercríticas. As propriedades críticas e o fator acêntrico para a modelagem termodinâmica dos dois sistemas, metanol com laurato de metila e metanol com miristato de metila, são encontrados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Propriedades físicas e críticas para os sistemas metanol-laurato de metila e metanol – miristato de metila

Componente	T_c [K]	P_c [MPa]	ω
(1) Metanol ^[4]	512,6	8,10	0,565
(2) Laurato de metila ^[4]	712,2	1,67	0,685
(2) Miristato de metila ^[4]	718,1	1,55	0,950
[4] D. 1 1. (1 1 C1		2007)	

^[4] Dados obtidos de Shimoyama et al. (2007)

Os dados experimentais obtidos para o sistema metanol – laurato de metila são termodinamicamente consistentes de acordo com o teste de consistência termodinâmica proposto, gerando pequenos desvios para os cálculos das áreas, como visto na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do primeiro sistema metanol (1) – laurato de metila (2)

D	ados expe	rimentai	s ^[4]	С	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	2,16	0,4330	0,9990	-	CONSISTENTE
	2,63	0,5250	0,9991	-0,0150	CONSISTENTE
	3,20	0,6100	0,9994	0,0303	CONSISTENTE
493,0	3,70	0,6990	0,9988	-0,0957	CONSISTENTE
	4,11	0,7690	0,9995	0,0028	CONSISTENTE
	4,48	0,8420	0,9995	-0,0191	CONSISTENTE
	4,83	0,8950	0,9986	0,0749	CONSISTENTE
522.0	3,81	0,5350	0,9990	-	CONSISTENTE
523,0	4,29	0,5870	0,9991	0,0294	CONSISTENTE
					(continua)

(conclusão)

D	ados expe	rimentai	s ^[4]	C	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	y_1	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	4,90	0,6560	0,9993	0,0566	CONSISTENTE
	5,52	0,7120	0,9994	0,0319	CONSISTENTE
523,0	6,20	0,7830	0,9996	0,0613	CONSISTENTE
	7,28	0,8860	0,9999	-0,0279	CONSISTENTE
	4,09	0,4730	0,9998	-	CONSISTENTE
	4,88	0,5570	0,9998	-0,0288	CONSISTENTE
	5,53	0,6200	0,9997	-0,1310	CONSISTENTE
543,0	6,27	0,6800	0,9990	-0,3962	CONSISTENTE
	7,14	0,7420	0,9997	0,4756	CONSISTENTE
	7,92	0,8010	0,9970	-0,6412	CONSISTENTE
	8,49	0,8420	0,9800	-5,4474	CONSISTENTE

Tabela 5.12 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do primeiro sistema metanol (1) – laurato de metila (2)

^[4] Dados obtidos de Shimoyama et al. (2007)

Nas Tabelas 5.13 e 5.14, estão os resultados para a modelagem termodinâmica do sistema metanol – laurato de metila. Para as temperaturas mais próximas do ponto crítico do metanol (Tabela 5.13), os dois modelos termodinâmicos apresentam um bom comportamento para os dados experimentais utilizados, sendo o modelo com *kij* e *lij* sutilmente melhor do que o modelo com apenas *kij*, ambos atendem em sua totalidade aos critérios de aceitabilidade do modelo tanto para os desvios na pressão, quanto para os desvios na composição da fase vapor. As duas modelagens foram realizadas utilizando os valores padrões para os parâmetros variáveis da otimização.

Para temperatura de 543,0*K* (Tabela 5.14), os modelos demonstraram uma maior dificuldade em se ajustar aos dados experimentais necessitando de um ajuste de erro em $1x10^{-1}$. Para a EdE-PR com apenas *kij* com os valores padronizados para os pesos (W1=W2=0,5), a otimização resultava em valores inválidos para a composição em fase vapor como, por exemplo, frações molares maiores que 1,0000. Dessa forma, pode-se afirmar que a relevância para os desvios da composição em fase vapor nessas condições é mais significativa do que para os desvios da pressão, o que requer um aumento de W2 na equação 4.39. Os melhores resultados foram obtidos com W2 = 0,92 e W2 = 0,55 para vdW1 e para vdW2, respectivamente. Apesar de aumentar o peso para as composições em fase vapor, a fim de gerar resultados dentro da condição de existência da variável, os desvios em y_1 aumentaram consideravelmente para a EdE-PR com dois parâmetros de interação binária, deixando apenas um conjunto de dados atendendo ao critério de 5,0% no desvio da fração molar da fase vapor, enquanto todos desvios para a pressão estão dentro do critério estabelecido. A EdE-PR com um parâmetro de interação binária, mesmo com o ajuste maior ainda para W2 também teve desvios além do critério adotado para o Δy e, como esperado pela maior flexibilidade cedida aos dados da pressão, alguns valores de ΔP não atenderam aos 10,0% estabelecidos. Logo, para a temperatura de 543,0*K*, os modelos propostos não são satisfatórios para o ajuste.

	(1) +	⊦ laurato d	e metila (2) para a	s temperat	turas de 4	93,0K e !	523,0 <i>K</i>			mid on the			
	Fxneri	mental ^[4]				vdW1					pn	W2		
	Inder				Calculado		De	svio		Calc	ulado		De	svio
<i>T</i> [K]	χ^1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	$\Delta P [\%]$	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	$\Delta P [\%]$	$\Delta y_1 [\%]$
	0,4330	2,16	06666,0		2,15	0,9793	0,65	1,9720			2,15	0,9792	0,41	1,9820
	0,5250	2,63	0,9991		2,65	0,9819	0,92	1,7215			2,66	0,9817	1,02	1,7416
	0,6100	3,20	0,9994		3,14	0,9836	1,75	1,5809			3,14	0,9835	1,75	1,5910
493,0	0,6990	3,70	0,9988	0,0400	3,68	0,9851	0,64	1,3716	0,0383	-0,0030	3,67	0,9850	0,72	1,3817
	0,7690	4,11	0,9995		4,11	0,9863	0,07	1,3207			4,11	0,9862	0,02	1,3307
	0,8420	4,48	0,9995		4,59	0,9879	2,51	1,1606			4,59	0,9878	2,44	1,1706
	0,8950	4,83	0,9986		4,97	0,9897	2,85	0,8912			4,97	0,9896	2,82	0,9013
	0,5350	3,81	0,9990		3,90	0,9640	2,26	3,5035			3,77	0,9711	1,08	2,7928
	0,5870	4,29	0,9991		4,32	0,9647	0,74	3,4431			4,27	0,9724	0,38	2,6724
0 203	0,6560	4,90	0,9993	01700	4,90	0,9649	0,00	3,4424	0 1160		4,96	0,9732	1,31	2,6118
0,626	0,7120	5,52	0,9994	0,0/40	5,38	0,9646	2,53	3,4821	0,11100	1760'n	5,53	0,9733	0,19	2,6116
	0,7830	6,20	0,9996		6,01	0,9635	3,11	3,6114			6,24	0,9727	0,60	2,6911
	0,8860	7,28	0,9999		7,00	0,9597	3,85	4,0204			7,24	0,9701	0,52	2,9803
^[4] Dados	s obtidos de	e Shimoyam	a et al. (200	(<i>L</i>)										

Tabela 5.13 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do primeiro sistema binário: metanol

Tabela 5.14 - Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do primeiro sistema binário: metanol (1) + laurato de metila (2) para a temperatura de 543,0K

	Evnori:	manta1[4]				vdW1					Vbv	V2		
	Trypett				Calculado		De	svio		Calcu	lado		De	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,4730	4,09	0,9998		3,42	0,9282	16,29	7,1614			3,85	0,9233	5,94	7,6515
	0,5570	4,88	0,9998		4,06	0,9540	16,72	4,5809			4,83	0,9077	1,05	9,2118
	0,6200	5,53	0,9997		4,76	0,9637	13,86	3,6011			5,65	0,9246	2,11	7,5123
543,0	0,6800	6,27	06666,0	-0,0316	6,87	0,9991	9,49	0,0100	-0,0123	-0,0485	6,45	0,9105	2,93	8,8589
	0,7420	7,14	0,9997		7,03	0,9434	1,53	5,6600			7,47	0,9410	4,60	5,9000
	0,8010	7,92	0,9970		8,08	0,9764	2,08	2,0662			8,42	0,9061	6,30	9,1174
	0,8420	8,49	0,9800		9,04	0,9017	6,46	7,9898			7,82	0,9905	7,94	1,0714
^[4] Dado	s obtidos de	s Shimoyami	a et al. (200	()										
Para o primeiro sistema metanol – laurato de metila, os dois modelos termodinâmicos forneceram bons ajustes para os dados experimentais, enquanto o sistema se encontrava a 493,0*K* e a 523,0*K*, como mostra as Figuras 5.15 e 5.16. A dificuldade na modelagem termodinâmica surgiu na temperatura de 543,0*K* do sistema (Figura 5.17), na qual ambos os modelos não se ajustaram adequadamente aos dados experimentais, fosse pelos altos desvios na pressão (modelo com vdW1), fosse pelos desvios superiores ao critério estabelecido para a composição em fase vapor (modelo com vdW2).

Figura 5.15 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) – laurato de metila (2) (T = 493,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0400$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0383$; $l_{ij} = -0,0030$). Referência: Tabela 5.13.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.16 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) laurato de metila (2) (T = 523,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0740$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,1168$; $l_{ij} = 0,0927$). Referência: Tabela 5.13.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.17 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) laurato de metila (2) (T = 543,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0316$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,0123$; $l_{ij} = -0,0485$). Referência: Tabela 5.14.



Fonte: Arquivo pessoal.

Assim como os dados para o sistema metanol – laurato de metila, os dados experimentais para o sistema binário metanol – miristato de metila também são termodinamicamente consistentes. Quando o teste de consistência termodinâmica proposto é aplicado, os desvios gerados são ainda menores, conforme mostrado na Tabela 5.15.

D	ados expe	rimentai	s ^[4]	С	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	2,41	0,4720	0,9997	-	CONSISTENTE
	2,77	0,5330	0,9997	-0,0125	CONSISTENTE
402.0	3,19	0,6010	0,9996	-0,0554	CONSISTENTE
495,0	3,70	0,6940	0,9996	-0,0295	CONSISTENTE
	4,20	0,7770	0,9999	-0,0037	CONSISTENTE
	4,88	0,8980	0,9999	-0,0712	CONSISTENTE
	2,78	0,3900	0,9994	-	CONSISTENTE
	3,68	0,5110	0,9993	-0,1693	CONSISTENTE
522.0	4,62	0,6170	0,9994	-0,0113	CONSISTENTE
525,0	5,65	0,7240	0,9996	0,0732	CONSISTENTE
	6,40	0,7970	0,9998	0,0925	CONSISTENTE
	7,07	0,8570	0,9999	0,0161	CONSISTENTE
	4,02	0,4700	0,9994	-	CONSISTENTE
	5,24	0,5910	0,9993	-0,2267	CONSISTENTE
	5,78	0,6340	0,9993	0,0221	CONSISTENTE
543,0	6,23	0,6700	0,9992	0,0034	CONSISTENTE
	7,20	0,7380	0,9993	0,0489	CONSISTENTE
	7,79	0,7820	0,9995	0,1271	CONSISTENTE
	8,42	0,8290	0,9910	-2,1166	CONSISTENTE

Tabela 5.15 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema metanol (1) – miristato de metila (2)

^[4] Dados obtidos de Shimoyama et al. (2007)

Semelhante ao sistema anterior, os resultados para o sistema metanol – miristato de metila, nas temperaturas mais baixas do estudo (Tabela 5.16), mostram que os modelos adotados se ajustam satisfatoriamente aos dados experimentais, atendendo aos critérios

adotados para a avaliação com desvios pequenos tanto para a pressão, quanto para as composições da fase vapor.

Para a temperatura de 543,0*K*, Tabela 5.17, as modelagens foram realizadas com o erro ajustado em $1x10^{-1}$ e com os valores dos pesos padronizados. Apesar dos desvios para a pressão do modelo vdW2 serem menores do que os vistos para o modelo vdW1, os desvios para a composição em fase vapor não atendem ao critério em sua maioria e apenas um conjunto de dados satisfaz os 5,0% adotados. Por isso, o modelo com um parâmetro de interação binária pode ser considerado melhor à temperatura de 543*K*, uma vez que apenas um conjunto de dados não atende ao critério do desvio de pressão e outro conjunto não atende ao critério de desvio de fração molar em fase vapor.

	Lynor	mantal[4]				vdW1					vd	W2		
	nypdyn				Calculado		De	svio		Calc	sulado		De	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 ~[\%]$
	0,4720	2,41	7666,0		2,41	0,9901	0,09	0,9603			2,42	0,9899	0,38	0,9803
	0,5330	2,77	0,9997		2,76	0,9907	0,38	0,9003			2,76	0,9905	0,28	0,9203
0.001	0,6010	3,19	0,9996		3,16	0,9912	1,05	0,8403			3,15	0,9910	1,13	0,8603
4,0,0	0,6940	3,70	0,9996	0,0402	3,71	0,9917	0,31	0,7903	0,0420	00000-0-	3,70	0,9916	0,06	0,8003
	0,7770	4,20	0,9999		4,22	0,9922	0,43	0,7701			4,21	0,9921	0,17	0,7801
	0,8980	4,88	0,9999		5,00	0,9937	2,48	0,6201			4,99	0,9936	2,35	0,6301
	0,3900	2,78	0,9994		2,79	0,9765	0,28	2,2914			2,72	0,9775	2,06	2,1913
	0,5110	3,68	0,9993		3,76	0,9783	2,18	2,1015			3,75	0,9797	1,76	1,9614
572 0	0,6170	4,62	0,9994	0 0750	4,65	0,9783	0,67	2,1113	0.0016	0,0050	4,69	0,9799	1,57	1,9512
0,676	0,7240	5,65	0,9996	00/0,0	5,58	0,9772	1,28	2,2409	0160,0	6C20,0	5,67	0,9788	0,36	2,0808
	0,7970	6,40	0,9998		6,22	0,9757	2,75	2,4105			6,33	0,9773	1,05	2,2505
	0,8570	7,07	0,9999		6,78	0,9738	4,14	2,6103			6,88	0,9754	2,70	2,4502
^[4] Dadc	obtidos d	e Shimoyam	12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 1	(20										

						vdW1					νdν	CW		
	Exneri	mental ^[4]									n	7 1		
					Calculado		De	svio		Calcı	ulado		De	svio
T [K]	χ_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,4700	4,02	0,9994		3,43	0,9586	14,56	4,0440			3,53	0,9477	12,18	5,1351
	0,5910	5,24	0,9993		4,84	0,9338	7,64	6,5546			4,97	0,9533	5,19	4,6032
	0,6340	5,78	0,9993		5,40	0,9549	6,62	4,4431			5,59	0,9401	3,25	5,9241
543,0	0,6700	6,23	0,9992	-0,0140	5,83	0,9624	6,40	3,6829	0,0087 0,	0125	6,18	0,9405	0,80	5,8747
	0,7380	7,20	0,9993		7,08	0,9528	1,61	4,6533			7,32	0,9480	1,63	5,1336
	0,7820	7,79	0,9995		7,72	0,9757	0,91	2,4300			7,85	0,9553	0,82	4,4700
	0,8290	8,42	0,9910		7,82	0,9921	7,17	0,1110			8,66	0,9233	2,89	6,8315
^[4] Dado	s obtidos d	e Shimoyan	12 na et al. (200	(2(

O sistema metanol – miristato de metila apresentou um comportamento semelhante ao sistema metanol – laurato de metila com relação à modelagem termodinâmica, uma vez que para as temperaturas mais baixas, os modelos se ajustaram com êxito aos dados experimentais, como é visto nas Figuras 5.18 e 5.19, enquanto que, para a maior temperatura analisada, o ajuste aconteceu com maior dificuldade e os desvios obtidos foram bem maiores. Apesar do modelo com apenas o k_{ij} ter sido ligeiramente melhor do que o modelo com k_{ij} e l_{ij} , conforme analisado na Tabela 5.17, graficamente (Figura.20) é difícil afirmar qual modelo proporciona o ajuste com menor desvio dos dados experimentais.

Figura 5.18 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) miristato de metila (2) (T = 493,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0462$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0426$; $l_{ij} = -0,0056$). Referência: Tabela 5.16.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.19 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) miristato de metila (2) (T = 523,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0758$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0916$; $l_{ij} = 0,0259$). Referência: Tabela 5.16.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.20 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) miristato de metila (2) (T = 543,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0140$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0087$; $l_{ij} = 0,0125$). Referência: Tabela 5.17.



Fonte: Arquivo pessoal.

Shang et al. (2016) também apresentaram em seu trabalho um equilíbrio de fases entre metanol e laurato de metila, em busca da validação de sua metodologia proposta para o estudo de sistemas ternários por meio da comparação entre seus dados e os obtidos por Shimoyama et al. (2007).

Componente	<i>T_c</i> [K]	P _c [MPa]	ω
(1) Metanol ^[5]	512,5	8,10	0,566
(2) Laurato de metila ^[5]	712,0	1,75	0,730

Tabela 5.18 – Propriedades físicas e críticas para o segundo sistema metanol – laurato de metila

^[5] Dados obtidos de Shang et al. (2016)

Assim como visto na Tabela 5.12, para os dados do primeiro sistema metanol – laurato de metila, os dados da Tabela 5.19, referentes ao segundo sistema estudado com estes mesmos componentes, mostram pequenos desvios para a equação 4.4 de forma que todos os dados possam ser considerados consistentes termodinamicamente.

D	ados expe	rimentai	s ^[5]	C	onsistência
T [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	1,99	0,4139	0,9926	-	CONSISTENTE
	2,32	0,4610	0,9934	-0,0011	CONSISTENTE
	2,74	0,5232	0,9958	0,0507	CONSISTENT
402.2	3,01	0,5815	0,9962	0,0077	CONSISTENT
493,2	3,49	0,6691	0,9952	-0,0549	CONSISTENT
	3,94	0,7117	0,9970	0,0090	CONSISTENTE
	4,45	0,8192	0,9967	-0,0294	CONSISTENT
	4,89	0,8828	0,9978	-0,0802	CONSISTENT

Tabela 5.19 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do segundo sistema metanol (1) – laurato de metila (2)

^[5] Dados obtidos de Shang et al. (2016)

Comparando a modelagem termodinâmica dos sistemas formado por metanol e laurato de metila dos diferentes autores, observa-se pequenas diferenças nas propriedades críticas e no fator acêntrico utilizados por cada um para ambos os componentes (Tabelas 5.11 e 5.18). A diferença nessas propriedades pode ser vista como uma das razões para que um ajuste de modelo tenha levado a melhores resultados em fase vapor do que o outro, apesar de todos respeitarem os critérios estabelecidos para todos os conjuntos de dados experimentais, uma vez que todas as variáveis foram ajustadas em seus valores padrões para ambas as modelagens. Por exemplo, o ajuste de ambos os modelos termodinâmicos para os dados obtidos de Shimoyama et al. (2007) apresenta melhores desvios para a pressão, enquanto o ajuste para os dados de Shang et al. (2016) gera desvios mais satisfatórios em relação à composição em fase vapor.

$\frac{T[K]}{0.882}$	<i>P</i> [MP 8 4,89				vdW1				Λ	dW2		
$T [K] \qquad x_1 \\ 0.882$	<i>P</i> [MP: 8 4,89			Calculado		De	svio	Ü	alculado		De	svio
0.882	3 4,89	a] <i>y</i> 1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
		0,9978		4,87	0,9903	0,41	0,7517		4,89	0,9907	0,00	0,7116
0,8192	2 4,45	0,9967		4,43	0,9885	0,64	0,8227		4,46	0,9890	0,04	0,7725
0,711	7 3,94	0,9970		3,74	0,9865	4,90	1,0532		3,77	0,9872	4,18	0,9829
0,669	l 3,49	0,9952		3,49	0,9858	0,01	0,9445		3,51	0,9865	0,66	0,8742
493,2 0,581:	5 2,81	0,9962	2000,0	2,97	0,9842	5,71	1,2046	210'N NUCN'N	1 2,98	0,9849	5,95	1,1343
0,5233	2 2,74	0,9958		2,64	0,9830	3,57	1,2854		2,63	0,9837	3,76	1,2151
0,461) 2,32	0,9934		2,29	0,9814	0,97	1,2080		2,28	0,9820	1,73	1,1476
0,4139	9 1,99	0,9926		2,04	0,9799	2,42	1,2795		2,01	0,9804	1,13	1,2291

^[5] Dados obtidos de Shang et al. (2016)

No segundo sistema metanol – laurato de metila, os resultados foram semelhantes aos obtidos pelo primeiro como comentado anteriormente. Nota-se apenas pequenas diferenças, que se tornam detalhes, ao verificar que as curvas praticamente se sobrepõem na Figura 5.15 e são mais fáceis de se serem distinguidas na Figura 5.21.

Figura 5.21 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) – laurato de metila (2) (T = 493,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0382$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0500$; $l_{ij} = 0,0181$). Referência: Tabela 5.20.



Fonte: Arquivo pessoal.

Além dos estudos para o equilíbrio de fases entre os reagentes, álcool e triacilgliceróis, e entre reagente e produto principal, álcool e ésteres metílicos, também existem dados experimentais para o equilíbrio de fases entre reagentes e subprodutos que são importantes para qualquer operação posterior à reação, etapas de separação e de purificação, principalmente, quando se trata da produção de biodiesel em condições supercríticas em que há um excesso considerável de reagente que deverá ser retirado nas operações de recuperação e de purificação, além da separação entre os produtos da reação.

Shimoyama et al. (2009) obtiveram dados experimentais para o equilíbrio de fases entre os reagentes, metanol e etanol, e o subproduto, glicerol. As propriedades críticas e o fator acêntrico para o sistema formado pelo metanol e pelo glicerol são mostrados na Tabela 5.21. O sistema que contém etanol em sua formação será abordado no item 5.2.

Componente	<i>T_c</i> [K]	P _c [MPa]	ω
(1) Metanol ^[6]	512,6	8,10	0,565
(2) Glicerol ^[6]	850,0	7,50	0,516
^[6] Dados obtidos o	le Shimo	yama et al. (2	2009)

Tabela 5.21 – Propriedades físicas e críticas para o sistema metanol – glicerol

Os resultados para o teste de consistência termodinâmica proposto são apresentados na Tabela 5.22. Todos os desvios de área calculados ficaram distantes dos limites adotados como critérios; logo, todos os conjuntos de dados experimentais são considerados termodinamicamente consistentes.

Tabela 5.22 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do primeiro sistema metanol (1) – glicerol (2)

D	ados expe	rimentai	s ^[6]	С	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	3,03	0,4780	0,9999	-	CONSISTENTE
	3,41	0,5500	0,9999	-0,0123	CONSISTENTE
103.0	3,86	0,6450	0,9999	-0,0241	CONSISTENTE
493,0	4,23	0,7010	0,9999	-0,0190	CONSISTENTE
	4,67	0,8500	0,9999	-0,0290	CONSISTENTE
	5,12	0,9650	0,9999	-0,0399	CONSISTENTE
	4,64	0,4840	0,9999	-	CONSISTENTE
	5,21	0,5650	0,9999	0,0035	CONSISTENTE
523,0	6,08	0,6890	0,9999	-0,0341	CONSISTENTE
	6,79	0,8070	0,9999	-0,0076	CONSISTENTE
	7,16	0,8680	0,9999	0,0279	CONSISTENTE
	5,41	0,4310	0,9999	-	CONSISTENTE
	6,18	0,5090	0,9999	-0,0038	CONSISTENTE
5420	6,99	0,5920	0,9999	0,0011	CONSISTENTE
343,0	7,91	0,6970	0,9999	-0,0006	CONSISTENTE
	8,61	0,7800	0,9900	-1,3790	CONSISTENTE
	9,55	0,8870	0,9760	-1,4977	CONSISTENTE

(continua)

(conclusão)

Tabela 5.22 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do primeiro sistema metanol (1) – glicerol (2)

D	ados expe	rimentai	s ^[6]	С	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	y_1	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	6,90	0,4330	0,9999	-	CONSISTENTE
	7,86	0,5020	0,9999	-0,0001	CONSISTENTE
573,0	9,00	0,6020	0,9860	-2,3074	CONSISTENTE
	9,97	0,6710	0,9760	-0,5808	CONSISTENTE
	11,01	0,7580	0,9630	-0,7099	CONSISTENTE

^[6] Dados obtidos de Shimoyama et al. (2009)

Os resultados da modelagem termodinâmica para o sistema metanol-glicerol para as temperaturas de 493,0*K* e de 523,0*K*, as mais próximas do ponto crítico do metanol, são apresentadas na Tabela 5.23. Todas as variáveis foram ajustadas em seus valores padrões para a modelagem. Para todos os dados os desvios se adequam aos critérios estabelecidos para os cálculos referentes à pressão e à composição em fase vapor obtidos pelos modelos propostos.

Para as temperaturas de 543,0*K* e 573,0*K*, ambas na região supercrítica do metanol, os modelos propostos começam a demonstrar uma maior dificuldade no ajuste, uma vez que os erros tiveram de ser ajustados em $1x10^{-2}$ e em $1x10^{-1}$, respectivamente. Pelos valores obtidos para os desvios, nota-se que o modelo que utiliza a regra de mistura vdW1 consegue se ajustar adequadamente aos dados para a composição em fase vapor, porém, para as pressões mais altas, os desvios chegam a ultrapassar os 10,0% utilizados como critério de aceitação. Enquanto isso, o modelo que usa a regra de mistura vdW2 sente menos esse aumento na pressão a cada conjunto de dados e apresenta menores desvios para o ΔP , atendendo ao critério de 5,0% para os cálculos de Δy a 543,0*K*, contudo, para 573,0*K*, apesar dos desvios menores para a pressão, os desvios para a composição da fase vapor são altos e ultrapassam o critério adotado. Dessa forma, pode-se concluir que o modelo com apenas o k_{ij} é mais adequado a 573,0*K*, enquanto que o modelo com k_{ij} e l_{ij} é mais indicado a 543*K*.

	Fvnari	mental ^[4]				vdW1					Vbv	V2		
	ndvr	IIIOIItai			Calculado		De	svio		Calcu	ılado		De	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,4780	3,03	0,9999		3,02	0,9935	0,16	0,6401			3,03	0,9934	0,00	0,6501
	0,5500	3,41	0,9999		3,41	0,9942	0,05	0,5701			3,41	0,9941	0,01	0,5801
0.201	0,6450	3,86	0,9999		3,89	0,9949	0,68	0,5001	0100.0	0,0020	3,88	0,9949	0,49	0,5001
490,0	0,7010	4,23	0,9999	conn'n	4,15	0,9953	1,89	0,4600	0,0040	ecuu,u-	4,14	0,9953	2,11	0,4600
	0,8500	4,67	0,9999		4,83	0,9964	3,42	0,3500			4,82	0,9964	3,28	0,3500
	0,9650	5,12	0,9999		5,50	0,9983	7,36	0,1600			5,50	0,9983	7,35	0,1600
	0,4840	4,64	0,9999		4,49	0,9869	3,25	1,3001			4,66	0,9835	0,40	1,6402
	0,5650	5,21	0,9999		5,21	0,9879	0,04	1,2001			5,15	0,9842	1,18	1,5702
523,0	0,6890	6,08	0,9999	-0,0079	6,28	0,9888	3,22	1,1101	-0,0424	-0,0928	5,97	0,9853	1,75	1,4601
	0,8070	6,79	0,9999		7,23	0,9892	6,45	1,0701			6,90	0,9864	1,69	1,3501
	0,8680	7,16	0,9999		7,71	0,9893	7,75	1,0601			7,47	0,9871	4,29	1,2801
[4] Dados	s obtidos d	e Shimoyan	1a et al. (200	(20										

Dados exnerimentais consistentes e resultados obtidos na modelacem termodinâmica do FI V do sistema hinário: metanol (1) + Tahela 5.23 -

Tabela 5.24 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) + glicerol (2) para as temperaturas de 543,0K e 573,0K

	Fvnari	mental ^[4]				vdW1					Vbv	<i>N</i> 2		
	ryput	וועוונמו			Calculado		De	svio		Calcu	lado		De	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	$] y_1$	kij	P [MPa]	y_1	$\Delta P [\%]$	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,4310	5,41	0,9999		5,14	0,9782	4,95	2,1702			5,40	0,9743	0,27	2,5603
	0,5090	6,18	0,9999		6,10	0,9794	1,22	2,0502			6,13	0,9750	0,73	2,4902
0 0 2 2	0,5920	6,99	0,9999	0.0111	7,06	0,9796	0,98	2,0302	00100	07200	6,87	0,9748	1,75	2,5103
040,0	0,6970	7,91	0,9999	-0,0111	8,34	0,9786	5,45	2,1302	-0,0400	-0,0/00	7,89	0,9747	0,26	2,5203
	0,7800	8,61	0,9900		9,29	0,9750	7,90	1,5152			8,83	0,9685	2,60	2,1717
	0,8870	9,55	0,9760		10,60	0,9794	10,98	1,8244			10,24	0,9788	7,20	1,8845
	0,4330	6,90	0,9999		6,37	0,9566	7,69	4,3304			6,91	0,9290	0,08	7,0907
	0,5020	7,86	0,9999		7,75	0,9578	1,42	4,2104			7,85	0,9249	0,09	7,5008
573,0	0,6020	9,00	0,9860	-0,0886	9,89	0,9629	9,87	2,3428	-0,2037	-0,2693	8,57	0,9228	4,80	6,4097
	0,6710	9,97	0,9760		11,42	0,9659	14,58	1,0348			10,90	0,8802	9,29	9,8156
	0,7580	11,01	0,9630		13,37	0,9694	21,43	0,6646			12,87	0,9332	16,91	3,0945
^[4] Dado	s obtidos de	e Shimoyaı	ma et al. (20((20										

Como previamente comentado, para o sistema formado pelo metanol e pelo glicerol, os modelos termodinâmicos se ajustam adequadamente às temperaturas mais baixas em estudo, Figuras 5.22 e 5.23, porém apresentam maiores desvios, à medida que temperatura aumenta, Figura 5.24 e 5.25. Pela análise gráfica, é possível observar com mais clareza que o modelo com apenas o k_{ij} se desvia com maior intensidade dos pontos experimentais do que o modelo que utiliza vdW2 à proporção que ocorre o aumento da pressão. Apesar dos dados da Tabela 5.24 mostrarem que uma menor quantidade de dados calculados pelo modelo com vdW1 não atende aos critérios de aceitação à temperatura de 573,0*K*, graficamente (Figura 5.25), é notável que ambos os modelos não têm um comportamento adequado para a modelagem do sistema.

Figura 5.22 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) – glicerol (2) (T = 493,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0065$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0048$; $l_{ij} = -0,0039$). Referência: Tabela 5.23.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.23 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) - glicerol (2) (T = 523,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0079$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,0424$; $l_{ij} = -0,0928$). Referência: Tabela 5.23.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.24 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) – glicerol (2) (T = 543,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0111$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,0408$; $l_{ij} = -0,0768$). Referência: Tabela 5.24.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.25 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: metanol (1) glicerol (2) (T = 573,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0886$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,2037$; $l_{ij} = -0,2693$). Referência: Tabela 5.24.



Fonte: Arquivo pessoal.

Os modelos termodinâmicos propostos, no geral, se mostraram boas alternativas para a modelagem termodinâmica dos sistemas binários contendo metanol estudados, à exceção do segundo sistema formado pelo metanol e pela trioleína (Tabela 5.7), mostrando que, a determinadas condições, ambos fornecem uma boa correlação com os dados experimentais. Os sistemas binários contendo metanol permitem uma visão mais ampla, mais completa do comportamento de fases em um processo de produção do biodiesel, uma vez que suas condições abrangem uma faixa de valores desde a região subcrítica até a região supercrítica do metanol, além da maior variedade de componentes constituintes dos sistemas binários junto ao metanol, como um segundo reagente, um produto e um subproduto.

Pequenas dificuldades relatadas no ajuste do modelo aos dados experimentais, à medida que a temperatura e a pressão aumentavam, podem ser atreladas à simplicidade dos modelos propostos, sendo que o uso de regras de misturas mais complexas pode vir a auxiliar no melhor desempenho ou mesmo a troca da equação de estado por uma mais específica, conforme a natureza dos constituintes do sistema.

Vale ressaltar que os modelos buscam se adaptar aos dados experimentais encontrados na literatura; portanto, é possível que qualquer erro experimental, durante a obtenção de tais dados na prática, venha a comprometer o ajuste de qualquer modelo termodinâmico que seja proposto.

5.2 SISTEMAS CONTENDO ETANOL

O etanol é uma outra opção a ser utilizada na produção do biodiesel, inclusive, sob condições subcríticas, apresentou melhor rendimento, quando comparado ao metanol.

Os sistemas binários para equilíbrio de fases envolvendo o etanol são poucos na literatura. Na Tabela 5.25, estão listados os sistemas e suas características para o desenvolvimento na modelagem. As notações são as mesmas utilizadas na Tabela 5.1. Para os três sistemas, nota-se que os dados experimentais reportados abrangem tanto a região subcrítica quanto a região supercrítica.

Tabela 5.25 – Sistemas binários utilizados na modelagem do ELV envolvendo etanol e componentes presentes na produção de biodiesel

Sistema: Etanol +	N _T	Δ <i>Τ</i> [K]	ΔP [MPa]	Δx_1	Δy_1	Ref.
Laurato de etila	22	493,0 - 543,0	2,23 - 7,09	0,4390 - 0,9410	0,9657 - 0,9996	[7]
Miristato de etila	19	493,0 - 543,0	2,11 - 6,93	0,4520 - 0,9280	0,9858 - 0,9998	[7]
Glicerol	22	493,0 - 573,0	2,27 - 8,78	0,3160 - 0,8890	0,9310 - 0,9999	[6]

[6]: Shimoyama et al. (2009); [7]: Shimoyama et al. (2008)

O conhecimento do equilibro de fases para sistemas contendo etanol e compostos presentes na obtenção de biodiesel, assim como para os sistemas que utilizam metanol, é uma importante base para o desenvolvimento de qualquer processo de produção do biocombustível.

Seguindo a mesma ordem de apresentação dos sistemas contendo metanol, as propriedades do etanol e de seus respectivos ésteres, produtos principais da transesterificação, estão listadas na Tabela 5.26.

Tabela 5.26 – Propriedades físicas e críticas para os sistemas etanollaurato de etila e etanol-miristato de etila

Componente	<i>T_c</i> [K]	P_c [MPa]	ω
Etanol ^[7]	513,9	6,15	0,649
Laurato de etila ^[7]	722,9	1,65	0,771
Miristato de etila ^[7]	748,5	1,49	0,852

^[7] Dados obtidos de Shimoyama et al. (2008)

D	ados expe	rimentai	s ^[7]	C	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	2,27	0,6550	0,9987	-	CONSISTENTE
	2,57	0,7140	0,9990	0,0034	CONSISTENTE
103.0	2,86	0,7760	0,9990	-0,0209	CONSISTENTE
475,0	3,13	0,8270	0,9996	-0,0169	CONSISTENTE
	3,43	0,8930	0,9993	0,0169	CONSISTENTE
	3,71	0,9370	0,9995	-0,0823	CONSISTENTE
	2,23	0,4670	0,9971	-	CONSISTENTE
	2,94	0,5890	0,9970	-0,1244	CONSISTENTE
	3,60	0,6770	0,9979	0,0735	CONSISTENTE
523.0	4,24	0,7610	0,9981	-0,0044	CONSISTENTE
525,0	4,84	0,8340	0,9983	0,0017	CONSISTENTE
	5,03	0,8610	0,9977	0,0301	CONSISTENTE
	5,42	0,8970	0,9978	0,0173	CONSISTENTE
	5,91	0,9410	0,9988	-0,1215	CONSISTENTE
	2,51	0,4390	0,9952	-	CONSISTENTE
	3,08	0,5200	0,9958	0,0103	CONSISTENTE
	3,85	0,6130	0,9961	-0,0372	CONSISTENTE
5/13 ()	4,60	0,6970	0,9952	-0,1452	CONSISTENTE
545,0	5,31	0,7670	0,9945	-0,0669	CONSISTENTE
	6,09	0,8330	0,9918	-0,1853	CONSISTENTE
	6,48	0,8640	0,9877	-0,1152	CONSISTENTE
	7,09	0,9140	0,9657	-5,5569	CONSISTENTE

Tabela 5.27 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema etanol (1) – laurato de etila (2)

^[7] Dados obtidos de Shimoyama et al. (2008)

Analisando os resultados para os desvios de pressão e de composição em fase vapor (Tabelas 5.28 e 5.29) é possível concluir que os dois sistemas propostos apresentam um bom ajuste dos dados calculados aos dados experimentais, uma vez que todos os conjuntos de dados calculados atendem aos critérios de 10,0% e 5,0% como desvios máximos tolerados para ΔP e para Δy , respectivamente.

A modelagem para este sistema não necessitou de adaptações e todas as variáveis da modelagem foram ajustadas em seus respectivos valores padrão para que os melhores resultados fossem calculados. Apesar de pequena a diferença, é possível reparar que o modelo com vdW2 consegue se ajustar com maior qualidade aos dados, principalmente, quando a pressão do sistema é elevada.

						vdW1					pv	IW2		
	Experi	mental ^{1/1}			Calculado		De	svio		Calc	ulado		Des	vio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,6550	2,27	0,9987		2,28	0,9894	0,33	0,9312			2,27	0,9901	0,01	0,8611
	0,7140	2,57	0666,0		2,55	0,9906	0,93	0,8408			2,55	0,9914	0,87	0,7608
	0,7760	2,86	0666,0		2,85	0,9919	0,42	0,7107	0 1000 0		2,86	0,9926	0,12	0,6406
4,0,0	0,8270	3,13	0,9996	00000-	3,12	0,9931	0,39	0,6503	U,UU04 U,	0070	3,13	0,9937	0,03	0,5902
	0,8930	3,43	0,9993		3,50	0,9949	2,12	0,4403			3,51	0,9953	2,38	0,4003
	0,9370	3,71	0,9995		3,79	0,9965	2,20	0,3002			3,80	0,9967	2,32	0,2801
	0,4670	2,23	0,9971		2,26	0,9695	1,32	2,7680			2,21	0,9714	0,92	2,5775
	0,5890	2,94	0,9970		2,98	0,9741	1,24	2,2969			2,97	0,9764	1,16	2,0662
	0,6770	3,60	0,9979		3,55	0,9763	1,37	2,1645			3,59	0,9786	0,41	1,9341
0 202	0,7610	4,24	0,9981	0.0125	4,16	0,9780	1,91	2,0138	0.0226.0	0220	4,22	0,9802	0,46	1,7934
0,620	0,8340	4,84	0,9983	cc10,0	4,76	0,9794	1,65	1,8932	, vo occu, v	6/00	4,83	0,9814	0,22	1,6929
	0,8610	5,03	0,9977		5,01	0,9799	0,44	1,7841			5,07	0,9818	0,89	1,5937
	0,8970	5,42	0,9978		5,37	0,9807	0,94	1,7138			5,43	0,9824	0,13	1,5434
	0,9410	5,91	0,9988		5,88	0,9818	0,50	1,7020			5,92	0,9833	0, 17	1,5519
[7] Dados	s obtidos de	Shimoyam	na et al. (200)8)										

Tabela 5.28 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) +

Tabela 5.29 - Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) + laurato de etila (2) para a temperatura de 543,0K

	Desvio	$\begin{bmatrix} 5 \end{bmatrix} \Delta y_1 \begin{bmatrix} \% \end{bmatrix}$	3,7480	3,2537	2,9214	2,6929	2,6546	2,5812	2,3793	0,7456
		ΔP [%	2,66	0,13	0,80	1,63	1,27	0,33	1,22	2,50
dW2		y_1	0,9579	0,9634	0,9670	0,9684	0,9681	0,9662	0,9642	0,9585
Λ	culado	P [MPa]	2,44	3,08	3,88	4,68	5,38	6,07	6,40	6,91
	Calo	lij					0,0020			
		kij				0.0616	0,0010			
	svio	$\Delta y_1 [\%]$	4,3207	3,9466	3,6944	3,4968	3,4490	3,3878	3,1892	1,5119
	De	ΔP [%]	2,56	1,72	0,55	1,78	3,05	4,75	5,47	6,52
vdW1		y_1	0,9522	0,9565	0,9593	0,9604	0,9602	0,9582	0,9562	0,9511
	Calculado	P [MPa]	2,57	3,13	3,83	4,52	5,15	5,80	6,13	6,63
		kij				0100	0,0104			
		y_1	0,9952	0,9958	0,9961	0,9952	0,9945	0,9918	0,9877	0,9657
lentel[7]	Inciliai	P [MPa]	2,51	3,08	3,85	4,60	5,31	6,09	6,48	7,09
Evnarin	modva	x_1	0,4390	0,5200	0,6130	0,6970	0,7670	0,8330	0,8640	0,9140
		<i>T</i> [K]				0 07 2	0,040			

^[7] Dados obtidos de Shimoyama et al. (2008)

Os resultados analisados pelas tabelas permitem uma visão mais detalhada do quanto um conjunto de dados desvia de seu respectivo ponto experimental, enquanto que a disposição gráfica dos mesmos resultados pode passar a informação de um bom ajuste pelo formato da curva obtida, mesmo que os desvios calculados não estejam de acordo com o critério estabelecido.

Os gráficos dos sistemas binários contendo etanol estudados são mostrados na sequência de suas respectivas tabelas contendo os resultados da modelagem termodinâmica, da mesma forma exibida na seção anterior.

As Figuras 5.26, 5.27 e 5.28 representam os resultados do sistema etanol – laurato de etila para as temperaturas 493*K*, 523*K* e 543*K*, respectivamente. Como discutido nas Tabelas 5.28 e 5.29, o bom ajuste dos dois modelos para os dados experimentais desse sistema é visto em cada uma das figuras, sendo o modelo com vdW2 um pouco melhor para os dados experimentais a pressões mais elevadas como fica mais claro na Figura 5.28.

Figura 5.26 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – laurato de etila (2) (T = 493,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0036$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0084$; $l_{ij} = 0,0250$). Referência: Tabela 5.28.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.27 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – laurato de etila (2) (T = 523,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0135$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0336$; $l_{ij} = 0,0379$). Referência: Tabela 5.28.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.28 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – laurato de etila (2) (T = 543,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0184$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0616$; $l_{ij} = 0,0828$). Referência: Tabela 5.29.



Fonte: Arquivo pessoal.

D	ados expe	rimentai	s ^[7]	C	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	y_1	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	2,11	0,6080	0,9990	-	CONSISTENTE
	2,41	0,6750	0,9990	-0,0207	CONSISTENTE
402.0	2,66	0,7250	0,9991	-0,0075	CONSISTENTE
495,0	2,87	0,7700	0,9993	-0,0027	CONSISTENTE
	3,28	0,8420	0,9994	-0,0437	CONSISTENTE
	3,72	0,9280	0,9995	-0,0974	CONSISTENTE
	2,26	0,4830	0,9990	-	CONSISTENTE
	2,92	0,5830	0,9988	-0,1602	CONSISTENTE
522.0	3,60	0,6780	0,9989	-0,0273	CONSISTENTE
525,0	4,32	0,7700	0,9991	0,0114	CONSISTENTE
	5,00	0,8460	0,9994	0,0252	CONSISTENTE
	5,71	0,9190	0,9998	-0,1641	CONSISTENTE
	2,57	0,4520	0,9978	-	CONSISTENTE
	3,31	0,5520	0,9982	0,0160	CONSISTENTE
	4,03	0,6380	0,9988	0,1567	CONSISTENTE
543,0	4,72	0,7150	0,9992	0,1683	CONSISTENTE
	5,40	0,7770	0,9993	0,0536	CONSISTENTE
	6,10	0,8340	0,9994	0,0732	CONSISTENTE
	6,93	0,8910	0,9858	-3,9970	CONSISTENTE

Tabela 5.30 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema etanol (1) – miristato de etila (2)

^[7] Dados obtidos de Shimoyama et al. (2008)

Para a modelagem do sistema etanol – miristato de etila, nas menores temperaturas estudadas (Tabela 5.31), não houve necessidade de alterar os valores padrões das variáveis de modelagem para que os melhores resultados fossem obtidos. O modelo com dois parâmetros de interação binária, novamente, se mostra ligeiramente melhor para o ajuste aos dados experimentais do que o modelo com apenas um parâmetro de interação binária, porém

ambos são aceitáveis devido aos pequenos desvios de pressão e de composição de fase vapor encontrados.

À temperatura de 543,0*K*, a modelagem para os dois modelos teve que ser realizada com erro permitido para a função objetivo ajustado em $1x10^{-1}$, mas mantendo os pesos nos valores padrão. Mesmo que todos os desvios para a pressão ainda respeitem ao critério adotado para aceitação, seus valores são maiores, quando comparados às temperaturas menores, mostrando que os modelos apresentam certa dificuldade em se ajustar aos dados experimentais nessas condições. Os desvios para a composição em fase vapor confirmam essa dificuldade por estarem mais próximos do limite, inclusive, há um conjunto de dados para cada modelo que excede os 5,0% determinado para o desvio seja válido.

	mirista	to de etil	a (2) para	as tempe	raturas de	493,0K	e 523,0 <i>K</i>							
	Fynerir	nental ^[7]				vdW1					pn	W2		
	rypun	TIVILLAI			Calculado		De	svio		Calc	ulado		Des	vio
<i>T</i> [K]	χ_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,6080	2,11	0666,0		2,13	0,9941	0,77	0,4905			2,11	0,9946	0,03	0,4404
	0,6750	2,41	0666,0		2,42	0,9947	0,31	0,4304			2,41	0,9951	0,23	0,3904
	0,7250	2,66	0,9991	0.0061	2,65	0,9951	0,53	0,4004		1200	2,65	0,9955	0,24	0,3603
490,0	0,7700	2,87	0,9993	0,000	2,86	0,9955	0,29	0,3803	N,U 171U,U	1076	2,88	0,9959	0,21	0,3402
	0,8420	3,28	0,9994		3,23	0,9962	1,47	0,3202			3,25	0,9966	0,92	0,2802
	0,9280	3,72	0,9995		3,74	0,9975	0,49	0,2001			3,75	0,9977	0,73	0,1801
	0,4830	2,26	0,9990		2,33	0,9841	3,08	1,4915			2,26	0,9858	0,09	1,3213
	0,5830	2,92	0,9988		2,92	0,9855	0,09	1,3316			2,92	0,9875	0,09	1,1314
	0,6780	3,60	0,9989	00100	3,54	0,9863	1,58	1,2614		2020	3,61	0,9884	0,22	1,0512
0,020	0,7700	4,32	0,9991	0,0120	4,22	0,9868	2,40	1,2311	0,0400,0	0000	4,33	0,9888	0,31	1,0309
	0,8460	5,00	0,9994		4,85	0,9870	2,94	1,2407			4,98	0,9888	0,40	1,0606
	0,9190	5,71	0,9998		5,59	0,9872	2,03	1,2603			5,92	0,9833	0,17	1,5519
^[7] Dados	obtidos de	Shimoyam	a et al. (200	8)										

Tabela 5.31 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) +

stema binário: etanol (1) +	
lo ELV do s	
termodinâmica o	
s na modelagem	
s obtido	0K
ntes e resultado	eratura de 543,
is consister	oara a temp
os experimentai	to de etila (2)
ala 5.32 - Dado	mirist

	Fynerii	mental ^[7]				vdW1					Vbv	V2		
	nypor				Calculado		De	svio		Calcu	llado		De	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,4520	2,57	0,9978		2,37	0,9710	7,94	2,6859			2,48	0,9657	3,47	3,2171
	0,5520	3,31	0,9982		3,15	0,9586	4,75	3,9671			3,20	0,9613	3,28	3,6967
	0,6380	4,03	0,9988		4,00	0,9463	0,73	5,2563			4,01	0,9317	0,43	6,7181
543,0	0,7150	4,72	0,9992	-0,0433	4,99	0,9374	5,66	6,1849	-0,0904	-0,0788	4,83	0,9540	2,39	4,5236
	0,7770	5,40	0,9993		5,78	0,9653	7,00	3,4024			5,18	0,9664	4,15	3,2923
	0,8340	6,10	0,9994		6,29	0,9504	3,05	4,9029			5,66	0,9937	7,24	0,5703
	0,8910	6,93	0,9858		7,38	0,9374	6,45	4,9097			7,20	0.9524	3,86	3,3881
^[7] Dado	s obtidos de	: Shimoyam	11 ia et al. (200	(8)										

No sistema etanol – miristato de etila, para as temperaturas menores em estudo (Tabela 5.31), os modelos termodinâmicos se ajustaram adequadamente aos pontos experimentais como é visto nas Figuras 5.29 e 5.30. Anteriormente foi comentado a maior dificuldade encontrada na modelagem deste sistema para a temperatura de 543K, o que pode ser visto na Figura 5.31, aonde os dois modelos apresentaram maior dificuldade na minimização dos desvios para a composição da fase vapor, inclusive, cada modelo termodinâmico contém pelo menos um conjunto de dados acima do limite de 5,0% estabelecido, como visto na Tabela 5.32.

Figura 5.29 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – miristato de etila (2) (T = 493,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0061$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0191$; $l_{ij} = 0,0261$). Referência: Tabela 5.31.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.30 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – miristato de etila (2) (T = 523,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0128$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0433$; $l_{ij} = 0,0536$). Referência: Tabela 5.31.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.31 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – miristato de etila (2) (T = 543,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0433$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,0904$; $l_{ij} = -0,0788$). Referência: Tabela 5.32.



Fonte: Arquivo pessoal.

No mesmo trabalho, Shimoyama et al. (2009), além do sistema metanol – glicerol, também estudaram o equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol – glicerol próximo às condições críticas pela utilidade que este conhecimento trará nos momentos de desenvolvimento de processos de separação. As propriedades utilizadas para a modelagem deste sistema são apresentadas na Tabela 5.33.

Componente	<i>T_c</i> [K]	P _c [MPa]	ω
Etanol ^[6]	513,9	6,15	0,649
Glicerol ^[6]	850,0	7,50	0,516

Tabela 5.33 – Propriedades físicas e críticas para o sistema etanolglicerol

^[6] Dados obtidos de Shimoyama et al. (2009)

Todos os dados experimentais são considerados termodinamicamente consistentes, como visto na Tabela 5.34, com desvios de área pequenos e dentro do intervalo adotado como critério de avaliação.

Da	ados expe	rimentai	s ^[6]	С	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	2,27	0,5400	0,9999	-	CONSISTENTE
	2,66	0,6630	0,9999	-0,0374	CONSISTENTE
402.0	2,81	0,6980	0,9999	-0,0056	CONSISTENTE
493,0	3,01	0,7660	0,9999	-0,0098	CONSISTENTE
	3,15	0,8330	0,9999	-0,0048	CONSISTENTE
	3,39	0,8890	0,9999	-0,0150	CONSISTENTE
	2,51	0,3460	0,9999	-	CONSISTENTE
	3,26	0,4550	0,9999	-0,1008	CONSISTENTE
523,0	3,94	0,5910	0,9999	-0,0519	CONSISTENTE
	4,60	0,7410	0,9999	-0,0354	CONSISTENTE
	5,32	0,8790	0,9999	-0,0502	CONSISTENTE
					(continua)

Tabela 5.34 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema etanol (1) – glicerol (2)

D	ados expe	rimentai	s ^[6]	C	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	y_1	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	3,12	0,3160	0,9999	-	CONSISTENTE
	3,76	0,4140	0,9999	-0,0383	CONSISTENTE
5/13 ()	4,43	0,4950	0,9999	-0,0279	CONSISTENTE
545,0	5,12	0,6030	0,9999	-0,0168	CONSISTENTE
	5,81	0,7000	0,9999	-0,0031	CONSISTENTE
	6,54	0,8090	0,9850	-1,7377	CONSISTENTE
	4,73	0,3640	0,9999	-	CONSISTENTE
	5,52	0,4360	0,9999	-0,0229	CONSISTENTE
573,0	6,52	0,5310	0,9830	-2,3622	CONSISTENTE
	7,51	0,6340	0,9590	-1,8311	CONSISTENTE
	8,78	0,7730	0,9310	-2,1755	CONSISTENTE

Tabela 5.34 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema etanol (1) – glicerol (2)

^[6] Dados obtidos de Shimoyama et al. (2009)

As modelagens para o sistema formado pelo metanol e pelo glicerol a temperaturas menores de estudo (Tabela 5.35) foram realizadas sem modificações nas variáveis de otimização. Os resultados mostram que os modelos se ajustam adequadamente até uma determinada pressão para cada temperatura, apresentando desvios um pouco maiores, à medida que a pressão continua a subir, de forma que o último conjunto experimental para o modelo com vdW1, à 523*K*, gera um desvio acima dos de 10,0% estabelecidos como critério de aceitação.

Da mesma maneira, para as temperaturas maiores (Tabela 5.36), os resultados mostram que há uma determinada pressão em cada uma das temperaturas que faz com que os desvios para a pressão aumentem consideravelmente fazendo com que os dois últimos conjuntos de dados em cada uma delas excedam os 10,0% aceitos para ΔP no modelo com um parâmetro de interação binária e com que o último conjunto de dados também exceda o mesmo limite à temperatura de 573*K* para o modelo com dois parâmetros de interação binária, os desvios da composição em fase vapor para o modelo com dois parâmetros de interação binária são altos e também acabam ultrapassando o critério de aceitação adotado.

Enquanto o sistema binário se encontra submetido a menores temperaturas, 493*K* e 523*K*, os dois modelos podem ser aceitáveis, com uma preferência pelo modelo com k_{ij} e l_{ij} por se ajustar aos dados experimentais em sua totalidade. Para a temperatura de 543*K*, o modelo com vdW1 já apresenta desvios maiores em uma quantidade maior de dados do que o modelo com vdW2, contudo ainda pode ser utilizado para fins não muito rigorosos. À temperatura de 573*K*, os dois modelos apresentam problemas nos ajustes sendo a minoria dos conjuntos experimentais capaz de atender aos dois critérios estabelecidos para pressão e para a composição em fase vapor.

Tabela 5.35 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) + glicerol (2) para as temperaturas de 493,0K e 523,0K

	Fvnari	mantal[6]				vdW1					vbv	W2		
	nodva	попа			Calculado		De	svio		Calc	ulado		De	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 ~[\%]$
	0,5400	2,27	0,9999		2,16	0,9933	4,82	0,6601			2,29	0,9888	0,92	1,1101
	0,6630	2,66	0,9999		2,71	0,9950	1,84	0,4900			2,62	0,9906	1,38	0,9301
0 007	0,6980	2,81	0,9999	0.0010	2,86	0,9954	1,89	0,4500	01010	0 1622	2,74	0,9912	2,47	0,8701
490,0	0,7660	3,01	0,9999	-0,0010	3,16	0,9961	4,85	0,3800	-0,1219	cc01,U-	3,00	0,9926	0,34	0,7301
	0,8330	3,15	0,9999		3,44	0,9968	9,12	0,3100			3,30	0,9941	4,65	0,5801
	0,8890	3,39	0,9999		3,67	0,9974	8,32	0,2500			3,58	0,9956	5,50	0,4300
	0,3460	2,51	0,9999		2,44	0,9800	2,80	1,9902			2,53	0,9783	0,74	2,1602
	0,4550	3,26	0,9999		3,20	0,9838	1,98	1,6102			3,13	0,9814	4,13	1,8502
523,0	0,5910	3,94	0,9999	-0,0558	4,11	0,9863	4,38	1,3601	-0,0928	-0,0617	3,89	0,9841	1,26	1,5802
	0,7410	4,60	0,9999		5,06	0,9878	9,99	1,2101			4,81	0,9864	4,66	1,3501
	0,8790	5,32	0,9999		5,88	0,9886	10,50	1,1301			5,76	0,9882	8,33	1,1701
^[6] Dados	obtidos de	Shimoyam	ia et al. (200	6)										
	Fvnari	mantal[6]				vdW1					Vbv	V2		
----------------------	-------------	------------	----------------	---------	-----------	--------	----------------	--------------------	---------	---------	---------	--------	----------------	--------------------
	ndvn	IIICIItai			Calculado		De	svio		Calcu	ılado		De	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,3160	3,12	0,9999		2,84	0,9686	8,90	3,1303			3,10	0,9656	0,67	3,4303
	0,4140	3,76	0,9999		3,75	0,9737	0,14	2,6203			3,76	0,9691	0,10	3,0803
	0,4950	4,43	0,9999	0.074	4,52	0,9759	2,09	2,4002			4,30	0,9708	2,94	2,9103
0,040	0,6030	5,12	0,9999	-0,0040	5,50	0,9769	7,35	2,3002	-0,1121	-0,0801	5,13	0,9727	0,16	2,7203
	0,7000	5,81	0,9999		6,41	0,9764	10,37	2,3502			5,91	0,9726	1,81	2,7303
	0,8090	6,54	0,9850		7,40	0,9721	13,21	1,3096			6,90	0,9619	5,46	2,3452
	0,3640	4,73	0,9999		4,31	0,9464	8,85	5,3505			4,73	0,9238	0,03	7,6108
	0,4360	5,52	0,9999		5,39	0,9505	2,32	4,9405			5,46	0,9208	1,03	7,9108
573,0	0,5310	6,52	0,9830	-0,1193	6,91	0,9538	5,99	2,9705	-0,2289	-0,2237	6,62	0,9189	1,48	6,5209
	0,6340	7,51	0,9590		8,62	0,9582	14,83	0,0834			8,13	0,9215	8,28	3,9103
	0,7730	8,78	0,9310		10,92	0,9627	24,43	3,4049			10,57	0,9345	20,39	0,3759
^[6] Dados	s obtidos d	e Shimoyan	1a et al. (200	(60										

resultados obtidos na modelavem termodinâmica do ELV do sistema hinário: etanol (1) + ٩ evnerimentais consistentes Dados Tahela 5 36

143

Os gráficos para o sistema etanol – glicerol demonstram o que foi comentado sobre o modelo com dois parâmetros de interação binária apresentar um melhor ajuste das curvas aos dados experimentais, principalmente, para os conjuntos de dados sob as maiores pressões em cada uma das menores temperaturas estudadas (Figuras 5.32, 5.33). É possível observar também que, para as maiores temperaturas analisadas, o mesmo modelo tem maior dificuldade em se ajustar aos dados experimentais para a fase vapor, apesar de se ajustar com maior qualidade aos dados experimentais para a pressão em ambas as fases, como visto na Figura 5.34, do modelo com vdW1.

Na Figura 5.35, se confirma a dificuldade em se encontrar o ajuste ideal para os dois modelos termodinâmicos propostos, como já relatado pelos dados da Tabela 5.36.

Figura 5.32 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – glicerol (2) (T = 493,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0818$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,1219$; $l_{ij} = -0,1633$). Referência: Tabela 5.35.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.33 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – glicerol (2) (T = 523,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0558$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,0928$; $l_{ij} = -0,0617$). Referência: Tabela 5.35.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.34 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – glicerol (2) (T = 543,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0645$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,1121$; $l_{ij} = -0,0861$). Referência: Tabela 5.36.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.35 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: etanol (1) – glicerol (2) (T = 573,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,1193$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,2289$; $l_{ij} = -0,2237$). Referência: Tabela 5.36.



Fonte: Arquivo pessoal.

No geral, os dois modelos termodinâmicos propostos se mostraram boas opções para a modelagem de sistemas envolvendo etanol e componentes presentes na produção do biodiesel em condições próximas às condições críticas do etanol, salvo para o sistema binário formado com o glicerol à 573K, no qual uma mudança na regra de mistura utilizada pode vir a melhorar os resultados para essas condições.

5.3 SISTEMAS CONTENDO DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

Além da transesterificação com triacilgliceróis e álcoois, outra alternativa citada no item 3.2 para a produção do biodiesel é a partir da quebra de triacilgliceróis usando a lipase como catalisador em meio a dióxido de carbono supercrítico. Apesar de apresentar vantagens, o custo do catalisador é um empecilho para a aplicação do método. De qualquer maneira, a modelagem termodinâmica utilizando EdE-PR com as regras de mistura vdW1 e vdW2 é proposta para sistemas binários contendo dióxido de carbono em condições supercríticas com ácidos graxos, triacilgliceróis e ésteres de ácidos graxos nesta seção.

As informações sobre os sistemas binários estudados estão dispostas na Tabela 5.37. A maioria dos autores realizou os experimentos com finalidades diferentes à produção do biodiesel, porém todos apresentam dados para o equilíbrio de fases de sistemas de interesse para este trabalho.

Para fins de modelagem, em alguns trabalhos, os autores não forneceram alguns valores para determinadas frações molares, portanto, foi adotado o valor de 0,9999 para a modelagem aonde fosse coerente à sequência de dados em que estava inserido. Aonde houver essa consideração, será comentado.

	-	1		1 9		
Sistema: CO ₂ +	N _T	Δ <i>Τ</i> [K]	ΔP [MPa]	Δx_1	Δy_1	Ref.
Ácido capróico	10	313,2 - 353,2	2,72 - 15,88	0,1709 - 0,9110	0,9644 - 0,9999	[8]
Ácido láurico	16	333,2 - 353,2	2,57 - 27,65	0,2471 - 0,8929	0,9593 - 0,9999	[8]
Ácido palmítico	7	353,2 - 373,2	13,60 - 30,52	0,5771 - 0,8082	0,9973 – 0,9999	[8]
Tricaprilina	10	333,2 - 353,2	5,33 - 25,00	0,6915 - 0,9492	0,9887 – 0,9999	[8]
Trilaurina	6	353,2	10,28 - 31,80	0,8189 - 0,9999	0,9978 – 0,9999	[8]
Tripalmitina	5	353,2	5,55 – 24,31	0,8324 - 0,9349	0,9984 - 0,9999	[8]
Triestearina	9	333,0 - 353,0	20,00 - 50,00	0,5870 - 0,9140	0,9987 – 1,0000	[9]
Trioleína	8	333,0 - 353,0	20,00 - 50,00	0,8360 - 0,9240	0,9988 - 1,0000	[9]
Tripalmitina	9	333,0 - 353,0	10,00 - 50,00	0,6200 - 0,9280	0,9981 - 1,0000	[9]
Estearato de etila	29	313,2 - 333,2	1,47 – 18,26	0,3270 - 0,9120	0,9850 - 1,0000	[10]
Oleato de etila	37	313,2 - 333,2	1,14 – 18,62	0,1950 - 0,9610	0,9770 - 1,0000	[10]
Linoleato de etila	32	313,2 - 333,2	1,97 – 16,97	0,2990 - 0,9470	0,9810 - 1,0000	[10]
EPA éster etílico	33	313,2 - 333,2	2,01 - 19,04	0,5081 - 0,9232	0,9806 - 0,9999	[10]
DHA éster etílico	26	313,2 - 333,2	1,87 – 19,22	0,4826 - 0,9040	0,9878 – 0,9999	[10]

Tabela 5.37 – Sistemas binários utilizados na modelagem do ELV envolvendo CO₂ supercrítico e componentes presentes na produção de biodiesel

[8]: Bharath et al. (1993); [9]: Weber; Petkov; Brunner (1999); [10]: Bharath; Inotama; Arai (1989)

Bharath et al. (1993) realizaram experimentos para o equilíbrio de fases entre o dióxido de carbono supercrítico e ácidos graxos e triacilgliceróis, a fim de estudar a separação dos componentes de acordo com a sua quantidade de carbonos. Os autores ainda citam a importância de tais componentes nas indústrias de cosméticos, farmacêutica e de alimentos; logo, como o biodiesel pode se tornar um competidor à indústria alimentícia pelo

uso da mesma matéria-prima, há interesse nos dados experimentais dos sistemas apresentados.

As propriedades dos sistemas formados pelo dióxido de carbono e ácidos graxos estão apresentadas na Tabela 5.38.

Componente	<i>T_c</i> [K]	P _c [MPa]	ω
CO ₂ ^[8]	304,2	7,21	0,225
Ácido capróico ^[8]	666,7	3,39	0,706
Ácido láurico ^[8]	736,5	1,89	0,988
Ácido palmítico ^[8]	777,1	1,49	1,176
[8] Dados obtidos de B	harath et	al. (1993)	

$$\label{eq:constraint} \begin{split} Tabela \, 5.38 - Propriedades \, físicas e \, críticas para os sistemas \, CO_2 - \, \acute{a}cido \\ capróico, \, CO_2 - \, \acute{a}cido \, láurico \, e \, CO_2 - \, \acute{a}cido \, palmítico \end{split}$$

Os dados experimentais do sistema CO_2 – ácido capróico são considerados termodinamicamente consistentes de acordo com o teste de consistência termodinâmica proposto. Neste sistema, o valor de 0,9999 foi adotado para y_1 no primeiro conjunto de dados experimentais em cada uma das temperaturas.

D	ados expe	rimentai	s ^[8]	С	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	2,76	0,3191	0,9999	-	CONSISTENTE
212.0	5,29	0,5354	0,9985	-2,3167	CONSISTENTE
515,2	7,40	0,7321	0,9993	0,2022	CONSISTENTE
	8,46	0,9110	0,9989	2,0548	CONSISTENTE
	2,72	0,1709	0,9999	-	CONSISTENTE
	5,43	0,3315	0,9987	-3,3513	CONSISTENTE
252 0	7,55	0,4299	0,9993	0,7159	CONSISTENTE
353,2	9,40	0,5167	0,9992	-0,2822	CONSISTENTE
	13,68	0,7040	0,9888	-7,6997	CONSISTENTE
	15,88	0,8662	0,9644	9,4592	CONSISTENTE

Tabela 5.39 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema $CO_2(1)$ – ácido capróico (2)

^[8] Dados obtidos de Bharath et al. (1993)

Para a modelagem termodinâmica dos dados consistentes, houve a necessidade de reajustar o erro da função objetivo em $1x10^{-2}$ para os dois modelos a 313,2*K* e para o modelo com um parâmetro de interação binária a 353,2*K*. A esta temperatura, para o modelo com dois parâmetros de interação binária, o erro foi reajustado a $1x10^{-3}$.

Mesmo com a necessidade da alteração de uma variável da modelagem, os resultados encontrados para os desvios da pressão e da composição em fase vapor ficaram dentro do limite adotado para todos os dados experimentais. Ambos os modelos fornecem um bom ajuste para as condições estudadas do sistema CO_2 – ácido capróico, como visto na Tabela 5.40.

Tabela 5.40 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) + ácido capróico (2)

	T													
	Freni	mental ^[8]				vdW1					.pn	W2		
	Inder				Calculado		De	svio		Calc	ulado		De	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 \ [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,3191	2,76	0,9999		2,88	1,0000	4,20	0,0100			2,81	1,0000	1,90	0,0100
, , ,	0,5354	5,29	0,9985		5,21	0,9999	1,61	0,1402			5,21	0,9999	1,58	0,1402
2,010	0,7321	7,40	0,9993	0,U200	7,39	0,9998	0,07	0,0500	cccu,u	0,000/	7,50	0,9998	1,41	0,0500
	0,9110	8,46	0,9989		8,58	0,9993	1,44	0,0400			8,65	0,9993	2,20	0,0400
	0,1709	2,72	0,9999		2,56	0,9995	5,92	0,0400			2,86	0,9995	5,00	0,0400
	0,3315	5,43	0,9987		5,41	0,9995	0,30	0,0801			5,56	0,9994	2,33	0,0701
	0,4199	7,55	0,9993		7,42	0,9992	1,68	0,0100	01000		7,30	0,9992	3,30	0,0100
7,000	0,5167	9,40	0,9992	U2CU,U	9,33	0,9988	0,76	0,0400	0,0049	-0,U200	8,94	0,9987	4,90	0,0500
	0,7040	13,68	0,9888		14,35	0,9949	4,90	0,6169			13,04	0,9950	4,67	0,6270
	0,8662	15,88	0,9644		17,46	0,9897	9,98	2,6234			17,08	0,9838	7,59	2,0116
^[8] Dado:	s obtidos de	s Bharath et	t al. (1993)											

Novamente, os gráficos gerados pelos dados experimentais e calculados são mostrados na sequência de suas respectivas tabelas contendo os resultados da modelagem termodinâmica.

Nas Figuras 5.36 e 5.37, é possível notar que, para o sistema CO_2 – ácido capróico, os dois modelos termodinâmicos proporcionam um bom ajuste para todos os dados calculados em relação aos dados experimentais, com uma leve vantagem para o modelo com vdW2, como é visto na Figura 5.37, para pressões mais elevadas na curva da fase líquida.

Figura 5.36 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ – ácido capróico (2) (T = 313,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0286$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0333$; $l_{ij} = 0,0067$). Referência: Tabela 5.40.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.37 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ – ácido capróico (2) (T = 353,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0320$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0049$; $l_{ij} = -0,0263$). Referência: Tabela 5.40.



Fonte: Arquivo pessoal.

Na Tabela 5.41, estão os resultados para o desvio de área de cada conjunto de dados experimentais para o sistema CO_2 – ácido láurico. Mesmo começando a surgir alguns valores mais altos, ainda assim o critério de aceitação é respeitado e todos os dados são termodinamicamente consistentes. Os dois primeiros valores de y_1 para a temperatura de 333,2*K* foram adotados como 0,9999.

Tabela 5.41 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema $CO_2(1)$ – ácido láurico (2)

D	ados expe	rimentai	s ^[8]	Сс	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	ΔA [%]	Resultado
	2,57	0,2471	0,9999	-	CONSISTENTE
	5,34	0,4333	0,9999	-1,0625	CONSISTENTE
	6,41	0,4818	0,9995	-0,8653	CONSISTENTE
222 1	8,92	0,5973	0,9999	2,5399	CONSISTENTE
333,2	11,58	0,6672	0,9996	-2,1643	CONSISTENTE
	13,27	0,7198	0,9993	-1,1899	CONSISTENTE
	16,81	0,7773	0,9950	-11,4747	CONSISTENTE
					(continua)

(conclusão)

D	ados expe	rimentai	s ^[8]	Со	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	y_1	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	20,39	0,8253	0,9883	-5,8346	CONSISTENTE
333,2	22,69	0,8529	0,9806	-1,9894	CONSISTENTE
	24,64	0,8830	0,9593	-2,2865	CONSISTENTE
	5,33	0,3509	0,9987	-	CONSISTENTE
	10,07	0,5401	0,9993	4,1469	CONSISTENTE
252.0	15,38	0,6929	0,9995	5,3020	CONSISTENTE
555,2	20,15	0,7712	0,9948	-13,0507	CONSISTENTE
	25,19	0,8442	0,9838	-7,5961	CONSISTENTE
	27,65	0,8929	0,9686	-1,7895	CONSISTENTE

Tabela 5.41 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema CO₂ (1) – ácido láurico (2)

^[8] Dados obtidos de Bharath et al. (1993)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.42, ambos os modelos não se adequam satisfatoriamente aos dados experimentais. Apenas a modelagem termodinâmica para a temperatura de 333,2*K* com o modelo com dois parâmetros de interação binária foi possível sem alteração das variáveis padrão, para as demais temperaturas, o erro teve que ser ajustado em $1x10^{-1}$.

Independentemente da alteração das variáveis de modelagem, os modelos apresentam uma grande dificuldade no ajuste aos dados experimentais da pressão, havendo uma determinada condição de pressão e de temperatura a partir da qual os modelos geram desvios muito altos que os desqualificam. Enquanto isso, os mesmos modelos fornecem ajustes que atendem ao critério para os desvios na composição em fase vapor para todos os dados experimentais.

atais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO ₂ (1) + ácido	
.42 – Dados experimentais co	láurico (2)
la 5.	

	Dwanit	200401[8]				vdW1					pn	W2		
	Experi				Calculado	-	De	svio		Calc	ulado		De	svio
T [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	$\Delta P [\%]$	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	$\Delta P [\%]$	$\Delta y_1 [\%]$
	0,2471	2,57	0,9999		3,17	1,0000	23,21	0,0100			3,17	1,0000	69,97	0,0100
	0,4333	5,34	0,9999		5,82	1,0000	9,06	0,0100			5,82	1,0000	3,91	0,0100
	0,4818	6,41	0,9995		6,53	1,0000	1,80	0,0500			6,53	1,0000	17,86	0,0500
	0,5973	8,92	0,9999		8,94	1,0000	0,17	0,0100			8,94	1,0000	36,37	0,0100
	0,6672	11,58	0,9996		11,09	0,9998	4,24	0,0200	02020		11,09	1,0000	47,67	0,0400
7,000	0,7198	13,27	0,9993		12,01	1,0000	9,46	0,0700	6060°0-	-0,0999	12,01	1,0000	51,29	0,0700
	0,7773	16,81	0,9950		12,81	6666'0	23,81	0,4925			12,81	1,0000	57,92	0,5025
	0,8253	20,39	0,9883		13,20	6666'0	35,27	1,1737			13,20	0,9999	61,83	1,1737
	0,8529	22,69	0,9806	0,0897	12,18	0,9998	46,34	1,9580			12,18	0,9999	63,38	1,9682
	0,8830	24,64	0,9593		12,32	7666,0	49,99	4,2114			12,32	0,9998	63,38	4,2218
	0,3509	5,33	0,9987		6,42	1,0000	20,38	0,1302			5,08	1,0000	4,74	0,1302
	0,5401	10,07	0,9993		10,79	0,9999	7,15	0,0600			10,28	1,0000	2,09	0,0700
((J(0,6929	15,38	0,9995	0.0061	15,72	0,9998	2,19	0,0300	20010	0.0541	16,68	0,9999	8,42	0,0400
7,000	0,7712	20,15	0,9948	1060,0	17,38	0,9996	13,75	0,4825	0,1221	0,0041	21,17	0,9985	5,07	0,3719
	0,8442	25,19	0,9838		16,72	0,9992	33,63	1,5654			21,66	0,9996	14,02	1,6060
	0,8929	27,65	0,9686		17,07	0.9987	38.28	3.1076			17.60	0.9993	36,35	3,1695

Observa-se pelas curvas obtidas da Tabela 5.42 que os dois modelos não proporcionam uma modelagem satisfatória para o sistema formado pelo dióxido de carbono e pelo ácido láurico, aonde apenas algumas faixas de valores apresentam uma boa correlação com os dados experimentais. Na Figura 5.38, o modelo com vdW1 oferece um melhor ajuste no início, principalmente na curva de líquido, porém a partir da pressão de 12,5*MPa*, nenhuma das curvas dos modelos se dispõe de maneira próxima aos dados experimentais. Da mesma forma é o comportamento das curvas presentes na Figura 5.39, porém o melhor ajuste da curva de líquido no início é obtido pelo modelo com vdW2 e, a partir de pressões próximas a 20*MPa*, os modelos deixam de acompanhar os dados experimentais.

Figura 5.38 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ – ácido láurico (2) (T = 333,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0897$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,0959$; $l_{ij} = -0,0999$). Referência: Tabela 5.42.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.39 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ – ácido láurico (2) (T = 353,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0961$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,1325$; $l_{ij} = 0,0541$). Referência: Tabela 5.42.



Fonte: Arquivo pessoal.

Para o sistema CO_2 – ácido palmítico, o teste de consistência termodinâmica proposto gerou desvios de área que atendem ao critério estabelecido; por isso, todos os dados são considerados termodinamicamente consistentes (Tabela 5.43). Nos dois primeiros conjuntos de dados a 353,2*K* e no terceiro conjunto de dados a 373,2*K*, o y_1 foi considerado 0,9999, ainda houve a desconsideração de um conjunto de dados do trabalho original pela ausência da medição de x_1 , já que seria incoerente adotar 0,9999 entre o segundo e o terceiro conjunto de dados a 353,2*K*.

D	ados expe	rimentai	s ^[8]	Co	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	15,36	0,6441	0,9999	-	CONSISTENTE
353,2	21,09	0,7159	0,9999	0,9836	CONSISTENTE
	30,52	0,8082	0,9999	1,5481	CONSISTENTE
	13,60	0,5771	0,9999	-	CONSISTENTE
272 2	19,80	0,6636	0,9989	-12,7561	CONSISTENTE
575,2	24,92	0,7063	0,9999	16,2938	CONSISTENTE
	30,46	0,7965	0,9973	-15,7926	CONSISTENTE

Tabela 5.43 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema $CO_2(1)$ – ácido palmítico (2)

^[8] Dados obtidos de Bharath et al. (1993)

Para a modelagem termodinâmica a 353,2*K*, o erro da função objetivo teve que ser ajustado em $1x10^{-2}$ para o modelo com apenas o k_{ij} e em $2x10^{-1}$ para o outro modelo. À temperatura de 373,2*K*, a modelagem foi realizada com os valores padrão.

Como mostrado na Tabela 5.44, o ajuste de ambos os modelos não é satisfatório para os dados experimentais a 353,2*K*, devido aos altos valores de ΔP , onde apenas um valor fica abaixo dos 10,0% estabelecidos. Em compensação, os ajustes dos dois modelos para os dados à temperatura a 373,2*K* apresentam valores de desvios que atendem aos critérios estabelecidos na maioria dos dados experimentais. Devido aos altos valores para os desvios na pressão encontrados em alguns sistemas até aqui, pode-se dizer que, mesmo para o conjunto de dados que não atende ao critério de ΔP nos dois modelos a 373,2*K*, o desvio calculado é pequeno a ponto de ser aceitável em aplicações não muito criteriosas.

Tabela 5.44 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) + ácido palmítico (2)

	-	~												
	Exneri	mental ^[8]				vdW1					vď	W2		
	Inder				Calculado		De	svio		Calc	ulado		Des	vio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,6441	15,36	0,9999		4,06	1,0000	73,54	0,0100			18,36	1,0000	19,56	0,0100
353,2	0,7159	21,09	0,9999	-0,2000	5,05	1,0000	76,04	0,0100	0,1538	0,0053	20,61	1,0000	2,26	0,0100
	0,8082	30,52	0,9999		6,92	1,0000	77,34	0,0100			21,86	0,9999	28,38	0,0000
	0,5771	13,60	0,9999		14,20	0,9998	4,44	0,0100			14,52	0,9997	6,80	0,0200
	0,6636	19,80	0,9989		19,05	0,9988	3,78	0,0100		1200.0	19,25	0,9986	2,78	0,0300
7,010	0,7063	24,92	0,9999	0,0102	22,30	0,9973	10,51	0,2600	40,0,0	-0,0001	22,37	0,9970	10,25	0,2900
	0,7965	30,46	0,9973		32,29	0,9893	6,02	0,8022			31,75	0,9887	4,23	0,8623
^[8] Dado	s obtidos d	e Bharath et	: al. (1993)											

Confirmando a análise feita pelos desvios das tabelas, os modelos não conseguem sequer chegar perto de um ajuste dos dados experimentais do sistema formado pelo dióxido de carbono e pelo ácido palmítico. Na Figura 5.40, é mostrado que o comportamento das curvas obtidas pelos modelos termodinâmicos é totalmente aquém da distribuição dos dados experimentais. Entretanto, na Figura 5.41, os modelos termodinâmicos demonstram um ajuste muito bom aos dados experimentais, de forma que graficamente conclui-se que os modelos permitem um ajuste satisfatório para todos os pontos, apesar de haver um conjunto de dados experimentais que não atenda ao critério do desvio para a pressão, como analisado pela Tabela 5.44.

Figura 5.40 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ – ácido palmítico (2) (T = 353,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,2000$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,1538$; $l_{ij} = 0,0053$). Referência: Tabela 5.44.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.41 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ – ácido palmítico (2) (T = 373,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0782$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0754$; $l_{ij} = -0,0061$). Referência: Tabela 5.44.



Fonte: Arquivo pessoal.

Bharath et al. (1993) procuravam um método de separar ácidos graxos e triacilgliceróis de acordo com a quantidade de carbonos, de modo a obter um desses componentes no máximo de pureza possível. Na Tabela 5.45, são mostradas as propriedades para os componentes presentes nesses sistemas contendo dióxido de carbono e triacilgliceróis.

Tabela 5.45 – Propriedades físicas e críticas para os sistemas CO₂ – tricaprilina, CO₂ – trilaurina e CO₂ – tripalmitina

Componente	<i>T_c</i> [K]	P_c [MPa]	ω
$CO_{2}^{[8]}$	304,2	7,21	0,225
Tricaprilina ^[8]	847,0	9,04	0,574
Trilaurina ^[8]	1004,6	6,50	-0,151
Tripalmitina ^[8]	1028,0	5,82	-0,191

^[8] Dados obtidos de Bharath et al. (1993)

O sistema a seguir é formado pelo dióxido de carbono e pela tricaprilina. A partir do teste de consistência termodinâmica, todos os dados são considerados consistentes do ponto de vista termodinâmico, visto que os desvios de área estão no intervalo de -20 a 20%, como mostra a Tabela 5.46.

D	ados expe	rimentai	s ^[8]	Co	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	y_1	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	5,33	0,6915	0,9988	-	CONSISTENTE
333 7	10,44	0,8533	0,9999	6,9321	CONSISTENTE
555,2	15,55	0,9119	0,9983	-14,8454	CONSISTENTE
	20,03	0,9481	0,9887	-14,5968	CONSISTENTE
	5,47	0,6990	0,9988	-	CONSISTENTE
	10,06	0,7839	0,9998	5,0979	CONSISTENTE
252 2	15,55	0,8780	0,9955	-11,4870	CONSISTENTE
333,2	20,08	0,9067	0,9942	-0,5295	CONSISTENTE
	21,77	0,9490	0,9904	-1,3070	CONSISTENTE
	25,00	0,9492	0,9905	0,5665	CONSISTENTE

Tabela 5.46 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema $CO_2(1)$ – tricaprilina (2)

^[8] Dados obtidos de Bharath et al. (1993)

O valor de erro para a função objetivo foi ajustado em $1x10^{-1}$ para todos os modelos em ambas as temperaturas para que a modelagem termodinâmica fosse possível. Na Tabela 5.47, nota-se que os dois modelos termodinâmicos propostos se assemelham no ajuste de todos os pontos experimentais, ajustando bem aos valores da composição da fase vapor e apresentando desvios maiores a partir de uma determinada condição de pressão. Desvios que, inclusive, não atendem ao critério estabelecido para o ΔP . Tabela 5.47 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) + tricamilina (2)

	Th	autoria v	(-)											
	Frneri	mental ^[8]				vdW1					Mbv	12		
	Indur				Calculado		Det	svio		Calcu	ılado		Det	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,6915	5,33	0,9988		5,13	1,0000	3,79	0,1201			5,26	1,0000	1,24	0,1201
	0,8533	10,44	0,9999	0 5110	10,80	1,0000	3,46	0,0100	0 2007		11,15	1,0000	6,76	0,0100
7,000	0,9119	15,55	0,9983	-0,-1112	13,10	1,0000	15,76	0,1703	1 600,0-	0,040/	13,50	1,0000	13,19	0,1703
	0,9481	20,03	0,9887		13,06	1,0000	34,78	1,1429			13,16	1,0000	34,28	1,1429
	0,6990	5,47	0,9988		5,32	1,0000	2,80	0,1201			5,25	1,0000	4,04	0,1201
	0,7839	10,06	0,9998		10,25	1,0000	1,85	0,0200			10,38	1,0000	3,17	0,0200
C C 2 C	0,8780	15,55	0,9955	0 7105	16,90	0,9999	8,68	0,4420			17,09	0,9999	9,89	0,4420
7,000	0,9067	19,98	0,9942	-0,/102	17,91	0,9999	10,35	0,5733	-0,/1/4	-0,0220	18,07	0,9999	9,54	0,5733
	0,9490	21,77	0,9904		18,26	0,9999	16,12	0,9592			18,34	0,9999	15,74	0,9592
	0,9492	25,00	0,9905		18,26	6666,0	26,96	0,9490			18,34	0,9999	26,64	0,9490
^[8] Dado	s obtidos de	e Bharath ei	t al. (1993)											

Como visto nas Figuras 5.42 e 5.43, para o sistema CO_2 – tricaprilina, as curvas de ambos os modelos se assemelham tanto na faixa de valores em que há um bom ajuste, quanto na faixa em que não há ajuste aos dados experimentais. Ambas as curvas se ajustam bem até pressões próximas de 13*MPa* e de 18*MPa* para as temperaturas de 333,2*K* e de 353,2*K*, respectivamente.

Figura 5.42 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) tricaprilina (2) (T = 333,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,5112$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,5037$; $l_{ij} = 0,0467$). Referência: Tabela 5.47.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.43 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – tricaprilina (2) (T = 353,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,7105$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,7174$; $l_{ij} = 0,0223$). Referência: Tabela 5.47.



Fonte: Arquivo pessoal.

Para o sistema CO_2 – trilaurina, todos os dados são considerados termodinamicamente consistentes de acordo com o teste de consistência termodinâmica aplicado (Tabela 5.48). Para os dois primeiros conjuntos, foi adotado o valor de 0,9999 para y_1 e, para o último conjunto de dados, x_1 recebeu o mesmo valor.

Tabela 5.48 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema CO₂ (1) – trilaurina (2)

D	ados expe	rimentai	s ^[8]	С	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	10,28	0,8189	0,9999	-	CONSISTENTE
	15,08	0,8379	0,9999	-0,0090	CONSISTENTE
252.0	20,49	0,8720	0,9999	0,2920	CONSISTENTE
555,2	24,19	0,8879	0,9994	-9,6700	CONSISTENTE
	30,05	0,9092	0,9983	-9,3168	CONSISTENTE
	31,80	0,9999	0,9978	-0,6106	CONSISTENTE

^[8] Dados obtidos de Bharath et al. (1993)

A modelagem termodinâmica necessitou de que o erro para a função objetivo fosse ajustado em $2x10^{-1}$ para o modelo com vdW1 e, além do erro ajustado em $2x10^{-1}$, o peso *W*1 foi definido como 0,6 para o modelo com vdW2.

Pela análise dos resultados na Tabela 5.49, nenhum dos modelos termodinâmicos consegue um bom ajuste aos dados experimentais, uma vez que desvios acima do limite adotado são calculados para praticamente todos os dados do sistema.

+	
)2 (1	
00	
nário	
la bi	
istem	
do si	
ΓΛ	
do E	
nica	
linân	
rmod	
m te	
elage	
mod€	
na 1	
tidos	
do s	
ltadc	
resu	
es e	
stent	
consi	
tais	
imen	
xper	1 (2)
dos e	urina
- Da(trila
- 49	
ela 5.	

	Lunari	1[8]				vdW1					vbv	W2		
	Experi	TICIIIAL			Calculado		De	svio		Calc	ulado		De	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,8189	10,28	0,9999		11,91	0,9995	15,81	0,0400			13,57	1,0000	31,96	0,0100
	0,8379	15,08	6666,0		15,13	0,9908	0,33	0,9101			15,49	1,0000	2,73	0,0100
0 C 4 C	0,8720	20,49	0,9999		15,71	0,9897	23,30	1,0201		2017	18,24	1,0000	10,96	0,0100
7,000	0,8879	24,19	0,9994	-0,0210	15,97	0,9891	33,98	1,0306	.0 02/C.0-	0100	21,73	1,0000	10,18	0,0600
	0,9092	30,05	0,9983		16,30	0,9882	45,75	1,0117			22,53	1,0000	25,03	0,1703
	0,9999	31,80	0,9978		11,78	1,0000	62,97	0,2205			15,12	0,9988	52,44	0,1002

Na Figura 5.44, é possível notar que os desvios gerados pelos dados calculados fazem com que as curvas se descaracterizem completamente da disposição dos dados experimentais para o sistema contendo o dióxido de carbono e a trilaurina. Praticamente não há dados calculados em que o modelo com um parâmetro de interação binária se adeque, enquanto há uma faixa muito estreita de valores (entre 15 e 23*MPa*) em que o modelo com vdW2 chega próximo de um ajuste.

Figura 5.44 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – trilaurina (2) (T = 353,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0216$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,5720$; $l_{ij} = 0,5016$). Referência: Tabela 5.49.



Fonte: Arquivo pessoal.

Para o sistema formado pelo dióxido de carbono e pela tripalmitina, todos os dados são consistentes do ponto de vista termodinâmico de acordo com o teste de consistência termodinâmica proposto, como é visto na Tabela 5.50.

D	ados expe	rimentai	s ^[8]	C	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	5,55	0,8324	0,9984	-	CONSISTENTE
	10,69	0,8799	0,9998	6,8238	CONSISTENTE
353,2	15,23	0,8941	0,9999	4,6286	CONSISTENTE
	20,14	0,9255	0,9997	-8,6764	CONSISTENTE
	24,31	0,9349	0,9993	-6,1026	CONSISTENTE

Tabela 5.50 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do primeiro sistema CO₂ (1) – tripalmitina (2)

^[8] Dados obtidos de Bharath et al. (1993)

O modelo com apenas o k_{ij} necessitou do erro ajustado em $1x10^{-2}$ e o modelo com k_{ij} e l_{ij} , além do erro ajustado em $1x10^{-1}$, necessitou também do ajuste de W2 em 1,0 para que a modelagem gerasse os melhores resultados.

Como visto na Tabela 5.51, os modelos termodinâmicos propostos não se mostram adequados para a modelagem do sistema CO_2 – trilaurina, com apenas um desvio para a pressão que atende ao critério de limite de 10,0% dentre os resultados obtidos pelos dois modelos.

	+ t1	ipalmitin	ia (2)					0			-			
	Evnarii	mantal ^[8]				vdW1					pv	W2		
	Trypett				Calculado		De	svio		Calc	ulado		De	svio
<i>T</i> [K]	χ_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,8324	5,55	0,9984		9,85	0,9983	77,49	0,0100			11,12	0,9987	100,33	0,0300
	0,8799	10,69	0,9998		12,30	0,9939	15,07	0,5901			15,57	0,9994	45,65	0,0400
353,2	0,8941	15,23	0,9999	-0,2820	13,12	0,9904	13,85	0,9501	-0,4519 (),2950	16,31	0,9995	7,10	0,0400
	0,9255	20,14	0,9997		15,79	0,9903	21,62	0,9403			17,45	0,9996	13,38	0,0100
	0,9349	24,31	0,9993		16,58	0,9908	31,80	0,8506			17,63	0,9995	27,49	0,0200
^[8] Dados	obtidos de	Bharath et	al. (1993)											

Tabela 5.51 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do primeiro sistema binário: CO₂(1)

Como visto na Figura 5.45, novamente, nenhum modelo oferece um ajuste adequado, aonde na mesma faixa de valores para a pressão, entre 10 e 17MPa, se encontra o único trecho em que os modelos esboçam um ajuste adequado aos dados experimentais do sistema CO_2 – tripalmitina.

Figura 5.45 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – tripalmitina (2) (T = 353,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,2820$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,4519$; $l_{ij} = 0,2950$). Referência: Tabela 5.51.



Fonte: Arquivo pessoal.

Weber, Petkov e Brunner (1999) também estudaram o equilíbrio de fases entre dióxido de carbono supercrítico e triacilgliceróis com a finalidade de compreender processos de separação para misturas com alto ponto de ebulição por meio da extração com gases em estado supercrítico. Os componentes utilizados nesses sistemas são de interesse para este trabalho por envolver dois possíveis reagentes na produção do biodiesel com o uso da lipase como catalisador, além do processo de separação estudado pelos autores representar uma opção a ser empregada em operações posteriores ao reator em uma planta para a produção do biodiesel.

As propriedades críticas e o fator acêntrico dos componentes dos sistemas binários são apresentados na Tabela 5.52.

Componente	T_c [K]	P_c [MPa]	ω
$CO_2^{[9]}$	304,1	7,38	0,225
Triestearina ^[9]	901,0	0,46	1,737
Trioleína ^[9]	947,1	0,47	1,686
Tripalmitina ^[9]	889,1	0,51	1,819

Tabela 5.52 – Propriedades físicas e críticas para os sistemas CO_2 – triestearina, CO_2 – trioleína e CO_2 – tripalmitina

^[9] Dados obtidos de Weber; Petkov; Brunner (1999)

O teste de consistência termodinâmica proposto foi aplicado e nem todos os dados experimentais retornaram valores aceitáveis para os desvios de área, sendo declarados inconsistentes termodinamicamente, como mostrado na Tabela 5.53.

Tabela 5.53 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema $CO_2(1)$ – triestearina (2)

D	ados expe	rimentai	s ^[9]	(Consistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	y_1	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	20,00	0,5870	0,9997	-	CONSISTENTE
	30,00	0,8600	0,9997	1,1466	CONSISTENTE
333,0	33,00	0,8770	0,9997	-1,2559	CONSISTENTE
	40,00	0,8810	0,9995	-11,8757	CONSISTENTE
	50,00	0,8950	0,9992	-81,7844	INCONSISTENTE
	20,00	0,7810	1,0000	-	CONSISTENTE
252.0	30,00	0,8570	0,9997	-28,5229	INCONSISTENTE
555,0	40,00	0,8830	0,9995	-17,6416	CONSISTENTE
	50,00	0,9140	0,9987	-60,4153	INCONSISTENTE

^[9] Dados obtidos de Weber; Petkov; Brunner (1999)

A modelagem termodinâmica para este sistema CO_2 – triestearina foi realizada com grande dificuldade, uma vez que, para os dois modelos termodinâmicos propostos, a única configuração que retornou algum resultado foi com o ajuste de W2 em 1,0. Estabelecendo o valor máximo ao peso relativo ao desvio da composição em fase vapor da função objetivo, espera-se que os desvios para a pressão aumentem pela falta de participação de seus valores nos critérios de avaliação dos modelos. Na Tabela 5.54, é visto que nenhum desvio para a pressão atende ao critério de 10,0%. Dessa forma, os dois modelos termodinâmicos propostos não são capazes de se adequar ao sistema nas duas condições estudadas. Tabela 5.54 - Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) + triestearina (2)

												0/11		
	Exnerir	nental ^[9]				VdW I					ρΛ	7.0		
				-	Calculado		De	svio		Calcı	ulado		Des	vio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 ~[\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,5870	20,00	0,9997		5,34	1,0000	73,29	0,0330			9,07	1,0000	54,66	0,0330
	0,8600	30,00	0,9997		11,08	0,9999	63,08	0,0160		0,0500	10,75	0,9998	64,15	0,0060
U,CCC	0,8770	33,00	0,9997	uucu,u	11,82	0,9996	64,20	0,0070	0,0094	4000'n-	11,05	0,9996	66,53	0,0070
	0,8810	40,00	0,9995		12,02	0,9995	69,95	0,0020			11,12	0,9995	72,20	0,0020
7620	0,7810	20,00	1,0000	07000	11,21	1,0000	43,97	0,0030		00000	9,52	1,0000	52,38	0,0030
U,CCC	0,8830	40,00	0,9995	00CU,U	16,23	0,9987	59,42	0,0790	10/0,0	U,U000	18,85	0,9995	52,88	0,0010
^[9] Dados	obtidos de	Weber; Pe	tkov; Brunn	er (1999)										

Nas Figuras 5.46 e 5.47, nota-se que os modelos não conseguem se ajustar em momento algum aos dados experimentais obtidos para o sistema CO_2 – triestearina nas condições estudadas; logo, nenhum dos modelos termodinâmicos propostos é adequado, como foi visto na Tabela 5.54, em que os desvios para a pressão foram altos para todos os dados calculados.

Figura 5.46 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – triestearina (2) (T = 333,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0300$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0094$; $l_{ij} = -0,0539$). Referência: Tabela 5.54.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.47 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – triestearina (2) (T = 353,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0368$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0707$; $l_{ij} = 0,0888$). Referência: Tabela 5.54.



Fonte: Arquivo pessoal.

Da mesma forma que no sistema anterior, o teste de consistência termodinâmica para o sistema CO_2 – trioleína apresentou alguns desvios de área altos fazendo com que boa parte dos dados sejam considerados inconsistentes.

Tabela 5.55 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema $CO_2(1)$ – trioleína (2)

D	ados expe	rimentai	s ^[9]	(Consistência
T [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	20,00	0,8640	0,9999	-	CONSISTENTE
222.0	30,00	0,8920	0,9997	-20,1747	INCONSISTENTE
555,0	40,00	0,9070	0,9995	-29,2462	INCONSISTENTE
	50,00	0,9190	0,9988	-86,1014	INCONSISTENTE
	20,00	0,8360	1,0000	-	CONSISTENTE
252.0	30,00	0,8820	1,0000	-13,6426	CONSISTENTE
555,0	40,00	0,9090	0,9998	-18,9194	CONSISTENTE
	50,00	0,9240	0,9997	-24,3572	INCONSISTENTE

^[9] Dados obtidos de Weber; Petkov; Brunner (1999)

A dificuldade para encontrar resultados válidos para este sistema foi acentuada, uma vez que, além do peso W2 necessitar ser ajustado em 1,0 para todas as condições, para o modelo com vdW1, houve a necessidade de se ajustar o erro da função objetivo em $1x10^{-2}$.

Como comentado para o sistema anterior, o mesmo acontece para este sistema binário, nenhum dos dois modelos termodinâmicos propostos consegue se ajustar satisfatoriamente aos dados experimentais da pressão, como visto na Tabela 5.56, e sequer há algum valor calculado que atenda ao critério de aceitação definido para os desvios da pressão.

Tabela 5.56 - Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) + trioleína (2)

		[%])80)20)50	100	
	svio	Δy_1	0,0(0,0(0,0(0,01	
	De	$\Delta P [\%]$	27,74	51,14	45,56	33,68	
W2		y_1	1,0000	1,0000	1,0000	0,9999	
vċ	ulado	P [MPa]	14,45	9,77	16,33	26,53	
	Calc	lij	0,1500		0,2500		
		kij	0,1000		0,1000		
	vio	$\Delta y_1 [\%]$	0,0020	0,0180	0,0550	0,0500	
	Des	ΔP [%]	43,43	27,63	45,72	56,17	
vdW1		y_1	0,9999	0,9998	0,9994	0,9993	
	Calculado	P [MPa]	11,31	14,47	16,28	17,53	
		kij	0,0267		0,0355		er (1999)
		y_1	66666'0	1,0000	1,0000	0,9998	kov; Brunn
[9]		P [MPa]	20,00	20,00	30,00	40,00	Weber; Pet
Fvnarin	rypun	x_1	0,8640	0,8360	0,8820	0606'0	obtidos de
		<i>T</i> [K]	333,0		353,0		^[9] Dados

Nas Figuras 5.48 e 5.49, nota-se que os modelos termodinâmicos propostos não são capazes de se ajustar aos dados experimentais, apresentando grandes desvios para os valores das pressões nas duas condições de temperatura analisadas para o sistema CO₂ – trioleína.

Figura 5.48 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – trioleína (2) (T = 333,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0267$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,1000$; $l_{ij} = 0,1500$). Referência: Tabela 5.56.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.49 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – trioleína (2) (T = 353,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0355$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,1000$; $l_{ij} = 0,2500$). Referência: Tabela 5.56.



Fonte: Arquivo pessoal.

Recorrente para os dados experimentais dos sistemas estudados por Weber, Petkov e Brunner (1999), o teste de consistência termodinâmica resultou em desvios de área altos e boa parte dos dados também são termodinamicamente inconsistentes para o sistema binário formado pelo dióxido de carbono e pela tripalmitina. Na Tabela 5.57, são apresentados os resultados para o teste de consistência.

Dados experimentais ^[9]				Consistência	
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
333,0	20,00	0,8710	0,9998	-	CONSISTENTE
	29,00	0,8880	0,9991	-20,5228	INCONSISTENTE
	40,00	0,9120	0,9988	-32,6503	INCONSISTENTE
	50,00	0,9280	0,9981	-67,7241	INCONSISTENTE
353,0	10,00	0,6200	1,0000	-	CONSISTENTE
	20,00	0,7330	1,0000	-4,4142	CONSISTENTE
	30,00	0,8240	0,9995	-26,2619	INCONSISTENTE
	40,00	0,8390	0,9988	-16,9046	CONSISTENTE
	50,00	0,8510	0,9983	-40,4784	INCONSISTENTE

Tabela 5.57 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do segundo sistema CO₂ (1) – tripalmitina (2)

^[9] Dados obtidos de Weber; Petkov; Brunner (1999)

A modelagem termodinâmica seguiu os padrões nos três sistemas binários de Weber, Petkov e Brunner (1999) e exigiu que o peso relativo aos desvios da composição em fase vapor, W2, fosse ajustado em 1,0.

Novamente, para nenhuma das condições experimentais testada, houve um ajuste aceitável para ΔP (Tabela 5.58).

Dessa forma, nenhum dos modelos termodinâmicos propostos proporciona um ajuste satisfatório dos dados experimentais dos três sistemas binários estudados pelos autores citados.
VdW1 VdW1 VdW1 VdW1 K1 I		+ ttri	palmitina	(2)					0						1
CalculadoDesvioCalculadoDesvioDesvio x_1 kij kij kij kij lij P [MPa] y_1 $Desvio$ y_1 kij kij lij lij P [MPa] y_1 ΔP [%] Δy_1 [%] 0.8710 20.00 0.9998 0.0286 11.79 0.9998 41.03 0.0020 0.2500 0.3000 13.22 1.0000 33.91 0.0220 0.6200 10.00 1.0000 8.47 1.0000 15.26 0.0010 8.75 1.0000 12.49 0.0010 0.7330 20.00 1.0000 0.0624 11.92 1.0000 40.40 0.0040 0.0575 0.0062 12.03 1.0000 39.87 0.0040 0.8390 40.00 0.9988 29.29 0.0070 $1.9,31$ 0.9988 51.73 0.0030		Exneria	mental ^[9]				vdW1					vd	W2		
K1 x_1 P [MPa] y_1 kij I						Calculado		De	svio		Calc	ulado		De	svio
0 0,8710 20,00 0,9998 0,0998 11,79 0,9998 41,03 0,0020 0,2500 0,3000 13,22 1,0000 33,91 0,0220 0,6200 10,00 1,0000 8,47 1,0000 15,26 0,0010 8,75 1,0000 12,49 0,0010 0 0,7330 20,00 1,0000 0,0524 11,92 1,0000 40,40 0,0040 0,0575 0,0062 12,03 1,0000 39,87 0,0040 0,8330 40,00 0,9988 49,29 0,0070 19,31 0,9988 51,73 0,0030	$\mathbf{\overline{X}}$	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	$\Delta P [\%]$	$\Delta y_1 [\%]$
0.6200 10,00 1,0000 8,47 1,0000 15,26 0,0010 8,75 1,0000 12,49 0,0010 ,0 0,7330 20,00 1,0000 0,0440 0,0040 0,0575 -0,0062 12,03 1,0000 39,87 0,0040 0,8330 40,00 0,9988 49,29 0,0070 19,31 0,9988 51,73 0,0030	0,	0,8710	20,00	0,9998	0,0286	11,79	0,9998	41,03	0,0020	0,2500	0,3000	13,22	1,0000	33,91	0,0220
0 0,7330 20,00 1,0000 0,0624 11,92 1,0000 40,40 0,0040 0,0575 -0,0062 12,03 1,0000 39,87 0,0040 0,8390 40,00 0,9988 49,29 0,0070 19,31 0,9988 51,73 0,0030		0,6200	10,00	1,0000		8,47	1,0000	15,26	0,0010			8,75	1,0000	12,49	0,0010
0,8390 40,00 0,9988 20,28 0,9989 49,29 0,0070 19,31 0,9988 51,73 0,0030	0,	0,7330	20,00	1,0000	0,0624	11,92	1,0000	40,40	0,0040	0,0575	-0,0062	12,03	1,0000	39,87	0,0040
		0,8390	40,00	0,9988		20,28	0,9989	49,29	0,0070			19,31	0,9988	51,73	0,0030

Tabela 5.58 - Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO₂ (1)

Mais uma vez, os valores calculados não seguem os valores experimentais, como visto nas Figuras 5.50 e 5.51, demonstrando que os modelos termodinâmicos propostos não são adequados para o ajuste do sistema CO_2 – tripalmitina nas condições verificadas.

Figura 5.50 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO_2 (1) – tripalmitina (2) (T = 333,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0286$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,2500$; $l_{ij} = 0,3000$). Referência: Tabela 5.58.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.51 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – tripalmitina (2) (T = 353,0K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0624$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0575$; $l_{ij} = -0,0062$). Referência: Tabela 5.58.



Fonte: Arquivo pessoal.

Sob o pretexto de estudar processos de separação utilizando extração com gases supercríticos, Bharath, Inotama e Arai (1989) estudaram o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas apresentados na Tabela 5.59, a qual contém as suas respectivas propriedades críticas e fator acêntrico necessários para a modelagem termodinâmica. Alguns dados experimentais do trabalho original foram desconsiderados da modelagem por conterem informações incompletas em determinadas condições analisadas.

Tabela 5.59 – Propriedades físicas e críticas para os sistemas CO_2 – estearato de etila, CO_2 – oleato de etila, CO_2 – linoleato de etila, CO_2 – EPA éster etílico e CO_2 – DHA éster etílico

Componente	T_c [K]	P_c [MPa]	ω
CO ₂ ^[8]	304,2	7,21	0,225
Estearato de etila ^[10]	761,8	1,62	0,887
Oleato de etila ^[10]	782,0	1,21	0,992
Linoleato de etila ^[10]	783,7	1,26	1,082
EPA éster etílico ^[10]	833,8	1,18	1,013
DHA éster etílico ^[10]	867,1	1,10	0,990

^[8] Dados obtidos de Bharath et al. (1993)

^[10] Dados obtidos de Bharath; Inotama; Arai (1989)

Na Tabela 5.60, são apresentados os resultados para o teste de consistência termodinâmica aplicado ao sistema binário CO_2 – estearato de etila. Muitos dados experimentais foram coletados pelos autores e todos foram considerados termodinamicamente consistentes devido os desvios de área pequenos calculados.

D	ados expe	rimentai	s ^[10]	С	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	2,84	0,4560	1,0000	-	CONSISTENTE
	5,32	0,6320	1,0000	-0,8182	CONSISTENTE
	6,94	0,7460	1,0000	-0,2431	CONSISTENTE
	7,93	0,7980	0,9990	0,8134	CONSISTENTE
313,2	8,94	0,8460	0,9990	19,7833	CONSISTENTE
	9,80	0,8590	0,9970	-0,2961	CONSISTENTE
	10,95	0,8760	0,9960	-1,1681	CONSISTENTE
	12,66	0,8990	0,9880	-6,1427	CONSISTENTE
	13,22	0,9120	0,9860	-0,0230	CONSISTENTE
	2,70	0,4570	1,0000	-	CONSISTENTE
	4,50	0,5890	1,0000	-0,4966	CONSISTENTE
	6,12	0,6450	1,0000	-0,2299	CONSISTENTE
	7,12	0,6980	1,0000	-0,0276	CONSISTENTE
323,2	8,15	0,7420	1,0000	-0,0006	CONSISTENTE
	10,06	0,8090	0,9990	-1,5112	CONSISTENTE
	12,05	0,8400	0,9970	1,3237	CONSISTENTE
	14,04	0,8840	0,9930	-3,6983	CONSISTENTE
	15,94	0,9090	0,9850	-3,3845	CONSISTENTE
	1,47	0,3270	1,0000	-	CONSISTENTE
	3,50	0,4400	1,0000	-1,0083	CONSISTENTE
	4,80	0,5480	1,0000	-0,1953	CONSISTENTE
	6,90	0,6520	1,0000	-0,3654	CONSISTENTE
	7,96	0,7030	1,0000	-0,0100	CONSISTENTE
333,2	8,97	0,7360	1,0000	0,0292	CONSISTENTE
	10,05	0,7620	0,9990	-1,8190	CONSISTENTE
	12,06	0,8130	0,9990	2,9052	CONSISTENTE
	14,01	0,8480	0,9950	-3,4071	CONSISTENTE
	16,04	0,8780	0,9940	-0,4105	CONSISTENTE
	18,26	0,9110	0,9850	-3,8626	CONSISTENTE

Tabela 5.60 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema $CO_2(1)$ – estearato de etila (2)

^[10] Dados obtidos de Bharath; Inotama; Arai (1989)

Na Tabela 5.61, encontram-se os resultados para a primeira condição de temperatura estudada. Para o modelo com dois parâmetros de interação binária, foi necessário ajustar W2 igual a 1,0 e o erro da função objetivo em $1x10^{-2}$, enquanto, para o modelo com um parâmetro de interação binária, apenas o ajuste do erro em $1x10^{-2}$ foi suficiente. Pela análise dos desvios encontrados, o modelo com apenas k_{ij} gera, no geral, ajustes melhores para a pressão do que o modelo com k_{ij} e l_{ij} como o esperado devido à configuração de pesos usada na modelagem, apesar de que os desvios aumentam a partir uma determinada condição de pressão (10,95*MPa*) para a temperatura de 313,2*K* e não volta a se estabilizar. Entretanto, nenhum dos modelos gera um ajuste ideal para os dados experimentais.

Para a temperatura de 323,2*K* (Tabela 5.62), o erro da função objetivo é ajustado em $1x10^{-2}$ e $1x10^{-3}$ para os modelos com vdW1 e com vdW2, respectivamente. Outra vez, o modelo com vdW1 consegue se ajustar mais adequadamente a uma quantidade maior de dados experimentais da pressão, porém nenhum dos modelos pode ser considerado adequado para as condições analisadas.

A 333,2*K*, apenas o modelo com vdW1 necessitou de reajuste no erro para a função objetivo, $1x10^{-2}$. Como visto na Tabela 5.63, novamente os modelos não se adaptam bem aos dados experimentais na maioria dos casos.

Tabela 5.61 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO₂ (1) + estearato de etila (2) para a temperatura de 313,2K

	L wood					vdW1					vď	W2		
	Expert				Calculado		Des	svio		Calc	ulado		Des	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,4560	2,84	1,0000		3,85	1,0000	35,42	0,0000			2,59	1,0000	8,80	0,0000
	0,6320	5,32	1,0000		5,74	1,0000	7,89	0,0000			4,76	1,0000	10,50	0,0000
	0,7460	6,94	1,0000		7,23	1,0000	4,12	0,0000			6,49	1,0000	6,45	0,0000
	0,7980	7,93	0666'0		7,93	1,0000	0,02	0,1001			7,40	1,0000	6,63	0,1001
313,2	0,8460	8,94	0666'0	0,0500	8,57	0,9998	4,11	0,0801	0,0504 0	,0500	8,34	1,0000	6,67	0,1001
	0,8590	9,80	0,9970		9,28	1,0002	5,26	0,3210			8,63	0,9999	11,91	0,2909
	0,8760	10,95	0,9960		9,45	1,0000	13,68	0,4016			9,47	1,0000	13,53	0,4016
	0,8990	12,66	0,9880		9,44	1,0000	25,42	1,2146			9,45	1,0000	25,38	1,2146
	0,9120	13,22	0,9860		9,43	1,0000	28,65	1,4199			9,44	1,0000	28,63	1,4199
^[10] Dado	s obtidos d	le Bharath [.] Ir	notama: Ara	(1980)										

	+ esi	tearato de	etila (2) ₁	para a ten	nperatura (de 323,2.	K							
	Fxnerin	nental ^[10]				vdW1					vbv	<i>W</i> 2		
	rypum	TRAITCH			Calculado		De	svio		Calcu	llado		De	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,4570	2,70	1,0000		3,58	1,0000	32,50	0,0000			3,40	1,0000	25,90	0,0000
	0,5890	4,50	1,0000		5,01	1,0000	11,24	0,0000			3,73	1,0000	17,09	0,0000
	0,6450	6,12	1,0000		5,70	1,0000	6,81	0,0000			3,95	1,0000	35,47	0,0000
	0,6980	7,12	1,0000		6,42	1,0000	9,76	0,0000			4,22	1,0000	40,67	0,0000
323,2	0,7420	8,15	1,0000	0,0060	7,07	1,0000	13,19	0,0000	-0,1500	-0,1000	4,53	1,0000	44,37	0,0000
	0,8090	10,06	0,9990		8,24	1,0000	18,13	0,1001			5,21	1,0000	48,23	0,1001
	0,8400	12,05	0,9970		8,80	0,9999	26,95	0,2909			5,65	1,0000	53,10	0,3009
	0,8840	14,04	0,9930		9,40	0,9998	33,04	0,6848			6,50	1,0000	53,67	0,7049
	0,9090	15,94	0,9850		9,72	0,9997	39,01	1,4924			7,17	1,0000	55,04	1,5228
^[10] Dadi	obtidos d	e Bharath;	Inotama; Ar	ai (1989).										

Tabela 5.62 - Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO₂ (1)

185

Tabela 5.63 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO₂ (1) + estearato de etila (2) para a temperatura de 333,2K

		2011[10]				vdW1					Wbv	12		
	Expen				Calculado		De	svio		Calcu	lado		De	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,3270	1,47	1,0000		2,43	1,0000	65,39	0,0000			2,70	1,0000	83,58	0,0000
	0,4400	3,50	1,0000		3,49	1,0000	0,38	0,0000			3,40	1,0000	2,77	0,0000
	0,5480	4,80	1,0000		4,67	1,0000	2,67	0,0000			4,11	1,0000	14,46	0,0000
	0,6520	6,90	1,0000		5,97	1,0000	13,48	0,0000			4,91	1,0000	28,77	0,0000
	0,7030	7,96	1,0000		6,75	1,0000	15,19	0,0000			5,41	1,0000	32,09	0,0000
333,2	0,7360	8,97	1,0000	-0,0211	7,32	1,0000	18,45	0,0000	-0,1000	-0,0479	5,78	1,0000	35,61	0,0000
	0,7620	10,05	0,9990		7,80	1,0000	22,40	0,1001			6,11	1,0000	39,24	0,1001
	0,8130	12,06	0,9990		8,78	0,9999	27,20	0,0901			6,89	1,0000	42,86	0,1001
	0,8480	14,01	0,9950		9,72	0,9998	30,64	0,4824			7,58	1,0000	45,90	0,5025
	0,8780	16,04	0,9940		10,62	0,9995	33,82	0,5533			8,31	0,9999	48,18	0,5936
	0,9110	18,26	0,9850		11,56	0,9989	36,69	1,4112			9,24	0,9999	49,40	1,5127

^[10] Dados obtidos de Bharath; Inotama; Arai (1989)

Para os gráficos do sistema CO_2 – estearato de etila, nota-se que há um limite para a pressão no qual os modelos deixam de se adequarem com a disposição semelhante à disposição dos valores experimentais. No geral, o modelo com um parâmetro de interação binária demonstra se ajustar com maior proximidade aos dados experimentais, principalmente, às pressões mais baixas na curva da fase líquida (Figuras 5.52, 5.53 e 5.54). Apesar disso, não se pode afirmar que algum dos modelos seja capaz de retratar com fidelidade o comportamento dos dados experimentais.

Figura 5.52 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – estearato de etila (2) (T = 313,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0500$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0504$; $l_{ij} = 0,0500$). Referência: Tabela 5.61.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.53 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – estearato de etila (2) (T = 323,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0060$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,1500$; $l_{ij} = -0,1000$). Referência: Tabela 5.62.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.54 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – estearato de etila (2) (T = 333,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0211$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,1000$; $l_{ij} = -0,0479$). Referência: Tabela 5.63.



Fonte: Arquivo pessoal.

Um dos sistemas estudados com a maior quantidade de dados experimentais encontrados, o sistema CO_2 – oleato de etila teve poucos dados incompletos retirados da fonte original e todos utilizados neste trabalho foram considerados termodinamicamente consistentes, conforme exibido na Tabela 5.64.

D	ados exper	rimentais	s ^[10]	С	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	2,98	0,5200	1,0000	-	CONSISTENTE
	5,01	0,6270	1,0000	-0,5363	CONSISTENTE
	7,07	0,7560	1,0000	-0,3426	CONSISTENTE
212.0	8,13	0,8090	0,9990	1,2908	CONSISTENTE
515,2	9,10	0,8510	0,9990	19,0235	CONSISTENTE
	9,95	0,8710	0,9950	-1,4049	CONSISTENTE
	12,25	0,9050	0,9850	-8,1047	CONSISTENTE
	12,50	0,9190	0,9850	0,1033	CONSISTENTE
	2,08	0,3670	1,0000	-	CONSISTENTE
	4,01	0,5180	1,0000	-0,7021	CONSISTENTE
	5,77	0,6220	1,0000	-0,3055	CONSISTENTE
	7,22	0,6970	1,0000	-0,1090	CONSISTENTE
	8,23	0,7530	1,0000	0,0127	CONSISTENTE
	9,00	0,7760	0,9990	-0,8436	CONSISTENTE
323,2	10,05	0,8130	0,9990	3,9472	CONSISTENTE
	11,04	0,8400	0,9990	1,4425	CONSISTENTE
	12,05	0,8590	0,9970	-1,7917	CONSISTENTE
	13,01	0,8730	0,9940	-1,3417	CONSISTENTE
	14,05	0,8880	0,9910	-0,9290	CONSISTENTE
	15,43	0,9120	0,9820	-2,2741	CONSISTENTE
	15,95	0,9260	0,9790	0,1861	CONSISTENTE
	1,14	0,1950	1,0000	-	CONSISTENTE
333,2	3,14	0,3990	1,0000	-1,1529	CONSISTENTE
	5,10	0,5370	1,0000	-0,5068	CONSISTENTE
					(continua)

Tabela 5.64 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema $CO_2(1)$ – oleato de etila (2)

(conclusão)

D	ados expe	rimentais	$S^{[10]}$	C	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	6,48	0,6110	1,0000	-0,1258	CONSISTENTE
	8,07	0,6860	1,0000	-0,0979	CONSISTENTE
	9,00	0,7230	1,0000	0,0396	CONSISTENTE
	10,08	0,7590	1,0000	0,0897	CONSISTENTE
	11,10	0,7900	1,0000	0,1587	CONSISTENTE
	12,11	0,8180	0,9990	-3,3531	CONSISTENTE
333,2	13,03	0,8340	0,9980	-0,6530	CONSISTENTE
	14,08	0,8490	0,9970	-0,4983	CONSISTENTE
	15,10	0,8690	0,9950	-0,8672	CONSISTENTE
	15,90	0,8770	0,9930	-0,3813	CONSISTENTE
	17,12	0,8980	0,9880	-1,2036	CONSISTENTE
	18,10	0,9170	0,9830	-0,4333	CONSISTENTE
	18,62	0,9610	0,9770	0,2821	CONSISTENTE

Tabela 5.64 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema $CO_2(1)$ – oleato de etila (2)

^[10] Dados obtidos de Bharath; Inotama; Arai (1989)

Para os resultados apresentados na Tabela 5.65, o erro da função objetivo foi ajustado em $1x10^{-2}$ para os dois modelos. O modelo com vdW2 apresenta um ajuste ligeiramente melhor, porém ambos os modelos não se adaptam muito bem para as pressões mais altas estudadas. Na Tabela 5.66, os resultados mostram um melhor ajuste para o modelo com vdW2, sendo menos sensível ao aumento de pressão do que o modelo com um parâmetro de interação binária, todavia os dois modelos não se adequam às pressões mais elevadas do estudo. Para estes resultados, apenas o modelo com vdW1 precisou de ajuste no erro da função objetivo, $1x10^{-2}$.

Os resultados mostrados na Tabela 5.67 para a temperatura de 333,2*K* foram obtidos após o ajuste em $1x10^{-1}$ para o erro da função objetivo em ambos os modelos. No geral, os modelos não são adequados para este sistema nestas condições, visto que o modelo com vdW1 apresenta desvios menores para os dados iniciais, porém, a partir de aproximadamente 10MPa, deixa de ser adequado e o modelo com vdW2 obtém os melhores resultados para a faixa entre 10 a 14MPa.

(1)	
$O_2($	
Ŭ	
nio	
iná	
la b	
tem	
sist	
qo	
lung	
Seg	
op	
LV	
ΟĒ	
a d(
nic	
nân	
ipc	
rm	
n te	
gen	
ela	
pot	
a n	
n so	
tidc	×
obi	3,21
los	313
ltac	de
esu	ura
еr	ratu
ltes	be
ten	ten
nsis	aa
col)ari
ais	5
lent	la (
rim	eti
kpe	de
s e.	ato
ado	ole
٠D	+
55 -	
5.6	
ela	
Tab	
-	

		esvio] Δy_1 [%]	0,0000	0,0000	0,0000	0,1001	0,1001	0,4925	1,5228	1,5228
		D	ΔP [%]	6,88	8,89	6,40	7,23	7,65	4,91	23,67	25,39
	[W2		y_1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9999	1,0000	1,0000
	VĊ	culado	P [MPa]	3,18	4,56	6,62	7,54	8,40	9,46	9,35	9,33
		Calo	lij				0.0462	0,040,0			
			kij					26CU,U			
		svio	$\Delta y_1 [\%]$	0,0000	0,0000	0,0000	0,1001	0,0901	0,4925	1,5025	1,5025
		De	ΔP [%]	41,54	7,25	2,37	5,47	9,33	15,00	23,29	24,75
N2,C10	vdW1		y_1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9999	0,9999	0,9998	0,9998
alula ue c		Calculado	P [MPa]	4,22	5,37	6,90	7,69	8,25	8,46	9,40	9,41
a icilipei			kij				0.0100	0,0409			
a (2) para			y_1	1,0000	1,0000	1,0000	0666,0	0666,0	0,9950	0,9850	0,9850
ino an on	ental ^[10]		P [MPa]	2,98	5,01	7,07	8,13	9,10	9,95	12,25	12,50
	Exnerim	modur	x_1	0,5200	0,6267	0,7560	0,8090	0,8510	0,8710	0,9050	0,9190
			<i>T</i> [K]				212 7	7,010			

^[10] Dados obtidos de Bharath; Inotama; Arai (1989)

Tabela 5.66 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO₂ (1) + oleato de etila (2) para a temperatura de 323,2K

	Fxnerir	nental ^[10]				vdW1					pv	W2		
	moder				Calculado		De	svio		Calc	culado		De	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,3670	2,08	1,0000		3,03	1,0000	45,55	0,0000			2,17	1,0000	4,15	0,0000
	0,5180	4,01	1,0000		4,63	1,0000	15,34	0,0000			3,80	1,0000	5,30	0,0000
	0,6220	5,77	1,0000		5,96	1,0000	3,30	0,0000			5,29	1,0000	8,41	0,0000
	0,6980	7,22	1,0000		7,10	1,0000	1,61	0,0000			6,60	1,0000	8,64	0,0000
	0,7530	8,23	1,0000		7,96	1,0000	3,29	0,0000			7,75	1,0000	5,87	0,0000
	0,7760	9,00	0666,0		8,27	1,0000	8,15	0,1001			8,27	1,0000	8,09	0,1001
7,070	0,8130	10,05	0,9990	0,0391	8,75	1,0000	12,93	0,1001	0,0509	0,0360	9,23	0,9999	8,21	0,0901
	0,8400	11,04	0,9990		9,32	0,9999	15,61	0,0901			10,06	0,9996	8,89	0,0601
	0,8590	12,05	0,9970		9,59	0,9998	20,38	0,2808			10,77	0,9988	10,59	0,1805
	0,8730	13,01	0,9940		9,89	0,9997	23,98	0,5734			10,98	0,9996	15,63	0,5634
	0,8880	14,05	0,9910		10,09	0,9996	28,20	0,8678			11,00	0,9997	21,72	0,8779
	0,9120	15,43	0,9800		10,45	0,9992	32,28	1,9592			10,99	0,9998	28,78	2,0204
	0,9230	15,95	0,9790		10,55	0666'0	33,84	2,0429			10,95	0,9998	31,32	2,1246
^[10] Dado:	s obtidos de	e Bharath; I	notama; Ari	ai (1989)										

192

	+ olé	sato de eti	la (2) para	a tempei	ratura de .	333,2K								
	E wooni	101 ^[10]				vdW1					bv	IW2		
	Experi	menual			Calculado		De	svio		Calc	sulado		De	svio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	$\Delta P [\%]$	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,1950	1,14	1,0000		1,50	1,0000	31,22	0,0000			0,92	1,0000	18,85	0,0000
	0,3990	3,14	1,0000		3,36	1,0000	6,91	0,0000			2,95	1,0000	6,04	0,0000
	0,5370	5,10	1,0000		5,54	1,0000	8,64	0,0000			5,81	1,0000	13,94	0,0000
	0,6110	6,48	1,0000		6,64	1,0000	2,42	0,0000			7,43	1,0000	14,73	0,0000
	0,6860	8,07	1,0000		7,83	0,9999	2,92	0,0100			9,16	1,0000	13,56	0,0000
	0,7230	9,00	1,0000		8,45	0,9999	6,07	0,0100			10,00	1,0000	11,09	0,0000
	0,7590	10,08	1,0000		9,07	0,9998	10,02	0,0200			10,76	1,0000	6,78	0,0000
	0,7900	11,10	0666,0		9,61	0,9998	13,44	0,0801	0 1166 0	11200	11,36	1,0000	2,34	0,1001
2,000	0,8180	12,11	0666,0	0,0120	10,10	0,9997	16,63	0,0701	0,1100 (J,U044	11,83	1,0000	2,34	0,1001
	0,8340	13,03	0,9980		10,37	0,9996	20,39	0,1603			13,27	1,0000	1,81	0,2004
	0,8490	14,08	0,9970		10,63	0,9995	24,50	0,2508			13,47	0,9999	4,35	0,2909
	0,8690	15,10	0,9950		10,97	0,9994	27,35	0,4422			12,44	0,9999	17,61	0,4925
	0,8770	15,90	0,9930		11,10	0,9993	30,17	0,6344			12,50	0,9999	21,37	0,6949
	0,8980	17,12	0,9880		11,44	0,9992	33,17	1,1336			12,62	0,9999	26,31	1,2045
	0,9170	18,10	0,9830		11,73	0,9990	35,18	1,6277			12,66	0,9998	30,06	1,7091
	0,9610	18,62	0,9770		12,32	0,9985	33,83	2,2006			12,59	0,9994	32,40	2,2927

Tabela 5.67 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO₂ (1)

^[10] Dados obtidos de Bharath; Inotama; Arai (1989)

Nas Figuras 5.55, 5.56 e 5.57, os dois modelos, para o sistema CO_2 – oleato de etila, apresentam um comportamento semelhante ao apresentado para o sistema anterior, ambos conseguem se ajustar aos dados experimentais até um determinado valor de pressão, a partir do qual os modelos não acompanham mais o comportamento dos pontos experimentais. A diferença para o sistema anterior é que, neste sistema, o modelo com dois parâmetros de interação binária demonstra se ajustar com maior qualidade aos dados de pressões mais baixas nas curvas da fase líquida do que o modelo com um parâmetro de interação binária.

Figura 5.55 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – oleato de etila (2) (T = 313,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0489$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0592$; $l_{ij} = 0,0463$). Referência: Tabelas 5.65.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.56 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – oleato de etila (2) (T = 323,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0391$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0509$; $l_{ij} = 0,0360$). Referência: Tabela 5.66.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.57 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ – oleato de etila (2) (T = 333,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0126$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,1166$; $l_{ij} = 0,0644$). Referência: Tabela 5.67.



Fonte: Arquivo pessoal.

Apenas um conjunto de dados experimentais resultou em um desvio de área fora do intervalo determinado como critério de aceitação para o sistema CO_2 – linoleato de etila. Os demais dados experimentais foram considerados consistentes de acordo com o teste de consistência termodinâmica proposto, como é visto na Tabela 5.68. Para este sistema, alguns dados foram negligenciados da pesquisa original pela ausência de algumas informações.

D	ados expe	rimentai	s ^[10]	(Consistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	2,00	0,3550	1,0000	-	CONSISTENTE
	4,30	0,5820	1,0000	-0,9412	CONSISTENTE
	6,43	0,7210	1,0000	-0,3997	CONSISTENTE
212.2	8,00	0,8080	0,9990	1,5184	CONSISTENTE
313,2	9,03	0,8520	0,9990	37,0814	INCONSISTENTE
	9,99	0,8770	0,9950	0,8320	CONSISTENTE
	10,86	0,8910	0,9920	-1,4327	CONSISTENTE
	12,09	0,9470	0,9870	-2,1288	CONSISTENTE
	1,97	0,3180	1,0000	-	CONSISTENTE
	4,20	0,5190	1,0000	-0,9349	CONSISTENTE
	5,69	0,6280	1,0000	-0,2018	CONSISTENTE
	7,06	0,7120	1,0000	-0,0958	CONSISTENTE
	8,26	0,7480	1,0000	-0,0050	CONSISTENTE
323,2	11,30	0,8460	0,9980	-1,8814	CONSISTENTE
	12,12	0,8630	0,9970	-0,2341	CONSISTENTE
	13,06	0,8770	0,9940	-1,0408	CONSISTENTE
	14,05	0,8940	0,9910	-0,7274	CONSISTENTE
	14,77	0,9070	0,9850	-0,3727	CONSISTENTE
	15,28	0,9180	0,9810	0,2360	CONSISTENTE
	2,03	0,2990	1,0000	-	CONSISTENTE
333,2	4,21	0,4780	1,0000	-0,8965	CONSISTENTE
	6,02	0,5930	1,0000	-0,3116	CONSISTENTE
					(continua)

Tabela 5.68 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema $CO_2(1)$ – linoleato de etila (2)

(conclusão)

Da	ados expe	rimentais	$s^{[10]}$	С	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	y_1	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	7,55	0,6690	1,0000	-0,1118	CONSISTENTE
	9,07	0,7270	1,0000	-0,0147	CONSISTENTE
	10,27	0,7840	0,9990	-2,1199	CONSISTENTE
	11,06	0,7870	0,9990	0,7767	CONSISTENTE
222.0	12,25	0,8290	0,9990	1,1525	CONSISTENTE
333,2	13,36	0,8390	0,9980	-0,7359	CONSISTENTE
	14,17	0,8570	0,9960	-0,6423	CONSISTENTE
	14,82	0,8690	0,9920	-0,0732	CONSISTENTE
	16,04	0,8830	0,9950	1,9860	CONSISTENTE
	16,97	0,9090	0,9870	-1,9267	CONSISTENTE

Tabela 5.68 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema $CO_2(1)$ – linoleato de etila (2)

^[10] Dados obtidos de Bharath; Inotama; Arai (1989)

Para obter os resultados da Tabela 5.69, o erro da função objetivo foi ajustado em $1x10^{-2}$ e $1x10^{-1}$ para o modelo com vdW1 e para o modelo com vdW2, respectivamente. O modelo com um parâmetro de interação binária se mostra inferior ao modelo com dois parâmetros no ajuste das pressões, visto que este apresenta os maiores desvios apenas para os dois últimos conjuntos de dados experimentais.

Nenhum ajuste nas variáveis da modelagem foi necessário para os resultados vistos na Tabela 5.70, aonde novamente o modelo com vdW2 se mostra mais adequado às condições do estudo, gerando desvios fora do critério de 10,0% a partir de aproximadamente 13*MPa*, enquanto a maioria dos desvios para a pressão calculados pelo modelo com vdW1 não atende ao critério.

Para os dados experimentais a 333,2*K*, o erro da função objetivo foi ajustado em $1x10^{-1}$ para os dois modelos e os resultados são mostrados na Tabela 5.71. Pelos ajustes da pressão observados, nenhum modelo é considerado adequado para as condições em que o sistema é submetido, visto que o modelo com vdW1 se adequa melhor a uma faixa de valores no início dos dados e o modelo com vdW2 se adequa melhor a uma faixa de valores entre a intermediária e o final dos dados.

Tabela 5.69 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO_2 (1) + linoleato de etila (2) para a temperatura de 313,2*K*

	Fvnari	nantal ^[10]				vdW1					vď	W2		
	mədvə				Calculado		De	svio		Calc	ulado		Des	vio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,3550	2,00	1,0000		2,60	1,0000	30,14	0,0000			1,83	1,0000	8,75	0,0000
	0,5820	4,30	1,0000		4,86	1,0000	12,95	0,0000			4,71	1,0000	9,63	0,0000
	0,7210	6,43	1,0000		6,39	1,0000	0,57	0,0000			6,88	1,0000	7,01	0,0000
313,2	0,8080	8,00	0666'0	0,0397	7,54	1,0000	5,79	0,1001	0,1045 (),0636	8,01	1,0000	0,10	0,1001
	0,8770	9,99	0,9950		8,49	0,9999	14,99	0,4925			9,37	1,0000	6,20	0,5025
	0,8910	10,86	0,9920		8,71	0,9999	19,79	0,7964			8,56	1,0000	21,17	0,8065
	0,9470	12,09	0,9870		9,41	0,9999	22,21	1,3070			8,53	1,0000	29,47	1,3171
^[10] Dado	s obtidos d	e Bharath; Ii	notama; Ara	i (1989)										

dinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO ₂ (1)	vdW2
istentes e resultados obtidos na modelagem termoc a a temperatura de 323,2 <i>K</i>	vdW1
Tabela 5.70 – Dados experimentais cons + linoleato de etila (2) pa	Evnarimental ^[10]

	svio	$\Delta y_1 [\%]$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1503	0,2708	0,5835	0,8981	1,5127	1,9266
	Dee	ΔP [%]	2,24	1,79	0,45	0,82	5,12	8,00	9,43	15,69	21,49	25,33	27,91
IW2		y_1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9995	0,9997	0,9998	0,9999	0,9999	0,9999
V	ulado	P [MPa]	2,01	4,12	5,66	7,12	7,84	10,40	10,98	11,01	11,03	11,03	11,02
	Calc	lij						0,0219					
		kij						0,0414					
	svio	$\Delta y_1 [\%]$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1703	0,2407	0,4829	0,8678	1,4924	1,9062
	Des	$\Delta P [\%]$	28,57	10,00	5,66	3,03	4,54	12,35	14,60	17,71	22,09	25,86	28,39
vdW1		y_1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9997	0,9994	0,9988	0,9996	0,9997	0,9997
	Calculado	P [MPa]	2,53	4,62	6,01	7,27	7,89	9,90	10,35	10,75	10,95	10,95	10,94
		kij						0,0327					
		y_1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9980	0,9970	0,9940	0,9910	0,9850	0,9810
2	iental ^[10]	P [MPa]	1,97	4,20	5,69	7,06	8,26	11,30	12,12	13,06	14,05	14,77	15,28
	Experin	χ_1	0,3180	0,5190	0,6280	0,7120	0,7480	0,8460	0,8630	0,8770	0,8940	0,9070	0,9180
		<i>T</i> [K]						323,2					

^[10] Dados obtidos de Bharath; Inotama; Arai (1989)

Tabela 5.71 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO₂ (1) + linoleato de etila (2) para a temperatura de 333,2K

x1 F MPa y1 Calculado Desvio Calculado Desvio x_1 kij	1	Exnerir	nental ^[10]				vdW1					pv	W2		
t_1 kij $kijj$ kij kij <	1	- All				Calculado		De	svio		Calc	ulado		De	svio
290 2,03 1,000 2,51 1,000 2,384 0,000 1,90 1,000 6,27 0,0000 4780 4,21 1,0000 4,33 1,0000 2,35 0,0000 2,36 0,0000 5930 6,02 1,0000 6,60 1,0000 5,58 0,0000 7,17 1,0000 0,36 0,0000 5907 1,0000 7,81 1,0000 3,46 0,0000 7,17 1,0000 12,32 0,0000 7370 9,07 1,0000 3,15 0,0000 3,15 0,0000 7,17 1,0000 12,32 0,0000 7370 9,07 1,0000 3,15 0,0000 3,15 0,0000 7,17 1,0000 12,32 0,0000 7870 11,06 0,9990 9,0177 9,81 0,0900 10,35 0,1001 12,32 1,0000 12,32 0,0001 7870 11,06 0,9990 10,177 9,81 0,9991 13,47 1,000		x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	$\Delta P [\%]$	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
4780 $4,21$ $1,000$ $4,33$ $1,000$ $2,75$ $0,000$ $4,19$ $1,000$ $0,36$ $0,000$ 5930 $6,02$ $1,000$ $6,60$ $1,000$ $9,58$ $0,000$ $7,17$ $1,000$ $19,08$ $0,000$ 6600 $7,55$ $1,000$ $7,81$ $1,000$ $3,46$ $0,000$ $8,89$ $1,000$ $17,78$ $0,000$ 7770 $9,07$ $1,000$ $7,81$ $1,000$ $3,15$ $0,000$ $8,89$ $1,000$ $17,78$ $0,000$ 7770 $9,07$ $1,000$ $8,78$ $1,000$ $3,15$ $0,000$ $8,89$ $1,000$ $17,78$ $0,000$ 7770 $9,07$ $0,999$ $9,76$ $0,9990$ $4,94$ $0,001$ $0,017$ $8,89$ $1,000$ $12,32$ $0,000$ 7870 $11,06$ $0,9990$ $0,0177$ $9,81$ $0,9990$ $14,04$ $0,0901$ $11,33$ $1,0000$ $8,71$ $0,0001$ 8230 $12,25$ $0,9990$ $0,0177$ $9,81$ $0,9992$ $14,04$ $0,801$ $15,32$ $1,0000$ $8,71$ $0,0001$ 8330 $14,17$ $0,9960$ $10,73$ $0,9992$ $14,04$ $0,801$ $0,7165$ $0,9999$ $7,16$ $0,9996$ 8830 $16,04$ $0,9920$ $11,18$ $0,9997$ $24,53$ $0,7162$ $13,67$ $0,9999$ $7,16$ $0,9999$ 8830 $16,04$ $0,9920$ $11,40$ $0,9996$ $28,91$ $0,4052$ $0,7166$ $0,9999$ 2	0	,2990	2,03	1,0000		2,51	1,0000	23,84	0,0000			1,90	1,0000	6,27	0,0000
(5930) $(6,02)$ $(1,000)$ $(6,60)$ $(1,000)$ $(7,13)$ $(1,000)$ $(17,78)$ $(0,000)$ (6690) $7,55$ $(1,000)$ $7,81$ $(1,000)$ $3,46$ $(0,000)$ $8,89$ $(1,000)$ $17,78$ $(0,000)$ $(7,78)$ $(1,000)$ $8,78$ $(1,000)$ $3,15$ $(0,000)$ $3,15$ $(0,000)$ $17,32$ $(0,000)$ (784) $(1,000)$ $8,78$ $(1,000)$ $3,15$ $(0,000)$ $11,32$ $(1,000)$ $12,32$ $(0,000)$ (784) $(0,999)$ $0,917$ $9,81$ $(0,999)$ $11,26$ $(0,991)$ $(1,13)$ $(1,000)$ $10,35$ $(1,001)$ (782) $(0,999)$ $(0,917)$ $9,81$ $(0,999)$ $(1,126)$ $(0,990)$ $(1,32)$ $(1,000)$ $(2,92)$ (782) $(1,900)$ $(1,13)$ $(1,017)$ $9,91$ $(0,990)$ $(1,126)$ $(1,13)$ $(1,000)$ $(2,91)$ (783) $(1,12)$ $(0,990)$ $(1,12)$ $(0,990)$ $(1,23)$ $(1,900)$ $(2,91)$ $(1,01)$ (833) $(1,17)$ $(0,990)$ $(1,17)$ $(0,990)$ $(1,900)$ $(2,91)$ $(1,010)$ $(3,11)$ (833) $(1,17)$ $(0,990)$ $(1,12)$ $(0,990)$ $(1,13)$ $(1,010)$ $(2,13)$ $(1,010)$ (833) $(1,17)$ $(0,990)$ $(0,990)$ $(1,23)$ $(1,21)$ $(1,21)$ $(1,010)$ $(2,13)$ (833) $(1,17)$ $(0,990)$ $(1,18)$ $(0,990)$ $(1,18)$ <	0	,4780	4,21	1,0000		4,33	1,0000	2,75	0,0000			4,19	1,0000	0,36	0,0000
(466)7,551,0007,811,0003,460,0008,891,00017,780,000(72709,071,0008,781,00003,150,00003,150,000010,3510,00012,320,0000(784010,270,99909,760,99994,940,090111,331,000010,350,0001(787011,060,99900,01779,810,999911,260,090111,331,00002,940,1001(787011,060,99900,01779,810,999914,040,00010,10650,057011,331,00002,960,1001(787013,360,99900,01779,810,999314,040,080113,321,00002,970,1001(787014,170,996010,700,999319,930,180413,471,00003,500,1001(787014,170,996010,180,999724,530,716213,471,00003,500,4016(7883014,870,999024,530,776213,471,00003,500,4016(883016,040,997011,400,999524,530,776213,760,99997,160,7964(883016,040,997011,400,999628,910,462312,760,999921,390,4916(890016,970,987011,400,999530,5712,66512,7712,760,9	\circ	,5930	6,02	1,0000		6,60	1,0000	9,58	0,0000			7,17	1,0000	19,08	0,0000
(7270) $9,07$ $1,0000$ $8,78$ $1,0000$ $3,15$ $0,0000$ $10,15$ $1,0000$ $12,32$ $0,0000$ (7840) $10,27$ $0,9990$ $9,76$ $0,9990$ $4,94$ $0,0901$ $11,33$ $1,0000$ $10,35$ $0,1001$ (7870) $11,06$ $0,9990$ $0,0177$ $9,81$ $0,9990$ $11,26$ $0,0901$ $11,33$ $1,0000$ $2,96$ $0,1001$ (7870) $11,06$ $0,9990$ $0,0177$ $9,81$ $0,9990$ $11,26$ $0,9901$ $11,33$ $1,0000$ $2,96$ $0,1001$ (83290) $12,25$ $0,9990$ $10,70$ $0,9998$ $14,04$ $0,0801$ $13,32$ $1,0000$ $8,71$ $0,1001$ (83390) $13,36$ $0,9990$ $10,70$ $0,9998$ $19,93$ $0,1804$ $13,47$ $1,0000$ $8,71$ $0,1001$ (8570) $14,17$ $0,9960$ $10,72$ $0,9997$ $22,43$ $0,7162$ $13,47$ $1,0000$ $3,50$ $0,4016$ (8830) $14,82$ $0,9920$ $11,18$ $0,9997$ $24,53$ $0,7762$ $13,76$ $0,9999$ $7,16$ $0,7994$ (8830) $16,04$ $0,9950$ $11,40$ $0,9997$ $24,53$ $0,7762$ $12,761$ $0,9999$ $7,16$ $0,7994$ (8830) $16,04$ $0,9970$ $11,40$ $0,9996$ $28,91$ $0,4023$ $12,61$ $0,9999$ $7,16$ $0,7999$ (8000) $16,97$ $0,9870$ $11,78$ $0,9996$ $28,91$ <td< td=""><td>\circ</td><td>,6690</td><td>7,55</td><td>1,0000</td><td></td><td>7,81</td><td>1,0000</td><td>3,46</td><td>0,0000</td><td></td><td></td><td>8,89</td><td>1,0000</td><td>17,78</td><td>0,0000</td></td<>	\circ	,6690	7,55	1,0000		7,81	1,0000	3,46	0,0000			8,89	1,0000	17,78	0,0000
7840 $10,27$ $0,990$ $9,76$ $0,9990$ $4,94$ $0,0901$ $11,33$ $1,0000$ $10,35$ $0,1001$ 7770 $11,06$ $0,9990$ $0,0177$ $9,81$ $0,9999$ $11,26$ $0,0901$ $0,1065$ $0,0570$ $11,39$ $1,0000$ $2,96$ $0,1001$ 8230 $12,25$ $0,9990$ $10,73$ $0,9998$ $14,04$ $0,0801$ $0,1065$ $0,0570$ $11,32$ $1,0000$ $2,96$ $0,1001$ 8330 $13,36$ $0,9980$ $10,70$ $0,9998$ $19,93$ $0,1804$ $13,47$ $1,0000$ $8,71$ $0,1001$ 8570 $14,17$ $0,9960$ $10,70$ $22,43$ $0,3715$ $13,47$ $1,0000$ $8,71$ $0,1001$ 8580 $14,17$ $0,9960$ $10,19$ $0,9997$ $22,43$ $0,3715$ $13,67$ $1,0000$ $3,50$ $0,4016$ 8830 $16,04$ $0,9920$ $11,18$ $0,9997$ $24,53$ $0,7762$ $13,76$ $0,9999$ $7,16$ $0,7964$ 8830 $16,04$ $0,9950$ $11,40$ $0,9996$ $28,91$ $0,4623$ $0,766$ $0,9999$ $21,39$ $0,4925$ $9,0901$ $16,97$ $0,9870$ $11,78$ $0,9996$ $28,91$ $0,4623$ $12,671$ $0,9999$ $21,39$ $0,4925$ 8830 $16,04$ $0,9870$ $11,78$ $0,9996$ $28,91$ $0,4623$ $12,671$ $0,9999$ $21,39$ $0,4925$ $9,9990$ $11,78$ $0,9996$ $28,91$ $0,4623$ <td>\cup</td> <td>),7270</td> <td>9,07</td> <td>1,0000</td> <td></td> <td>8,78</td> <td>1,0000</td> <td>3,15</td> <td>0,0000</td> <td></td> <td></td> <td>10, 19</td> <td>1,0000</td> <td>12,32</td> <td>0,0000</td>	\cup),7270	9,07	1,0000		8,78	1,0000	3,15	0,0000			10, 19	1,0000	12,32	0,0000
7870 $11,06$ $0,9990$ $0,0177$ $9,81$ $0,9990$ $11,26$ $0,0901$ $2,96$ $1,000$ $2,96$ $0,1001$ 8220 $12,25$ $0,9990$ $10,53$ $0,9998$ $14,04$ $0,0801$ $13,32$ $1,0000$ $8,71$ $0,1001$ 8330 $13,36$ $0,9980$ $10,70$ $0,9998$ $19,93$ $0,1804$ $13,47$ $1,0000$ $8,71$ $0,1001$ 8570 $14,17$ $0,9960$ $10,70$ $0,9997$ $22,43$ $0,1804$ $13,47$ $1,0000$ $3,50$ $0,4016$ 8690 $14,82$ $0,9920$ $11,18$ $0,9997$ $24,53$ $0,7762$ $13,76$ $0,9999$ $7,16$ $0,7964$ 8830 $16,04$ $0,9920$ $11,40$ $0,9997$ $24,53$ $0,7762$ $12,61$ $0,9999$ $7,16$ $0,7964$ 8830 $16,04$ $0,9920$ $11,18$ $0,9996$ $28,91$ $0,4623$ $12,61$ $0,9999$ $21,39$ $0,4925$ $9,0991$ $16,97$ $0,9870$ $11,78$ $0,9996$ $28,91$ $0,4623$ $12,61$ $0,9999$ $21,39$ $0,4925$ $9,0901$ $16,97$ $0,9870$ $11,78$ $0,9995$ $30,57$ $1,2665$ $12,71$ $0,9999$ $21,39$ $0,4929$	\cup),7840	10,27	0666,0		9,76	0,9999	4,94	0,0901			11,33	1,0000	10,35	0,1001
3.829012,250,999010,530,999814,040,080113,321,00008,710,10013.839013,360,998010,700,999819,930,180413,471,00000,810,20043.857014,170,996010,990,999722,430,371513,671,00003,500,40163.869014,820,992011,180,999724,530,776213,760,99997,160,79643.883016,040,995011,400,999628,910,462312,610,999921,390,49253.909016,970,987011,780,999530,571,266512,710,999921,390,4925	\cup),7870	11,06	0666,0	0,0177	9,81	0,9999	11,26	0,0901	0,1065 0,	,0570	11,39	1,0000	2,96	0,1001
(839013,360,998010,700,999819,930,180413,471,00000,810,2004(857014,170,996010,990,999722,430,371513,671,00003,500,4016(869014,820,992011,180,999724,530,776213,760,99997,160,7964(883016,040,995011,400,999628,910,462312,610,999921,390,4925(909016,970,987011,780,999530,571,266512,710,999925,091,3070	\cup),8290	12,25	0666,0		10,53	0,9998	14,04	0,0801			13,32	1,0000	8,71	0,1001
3.857014,170,996010,990,999722,430,371513,671,00003,500,40163.869014,820,992011,180,999724,530,776213,760,99997,160,79643.883016,040,995011,400,999628,910,462312,610,999921,390,49253.909016,970,987011,780,999530,571,266512,710,999925,091,3070	\cup),8390	13,36	0,9980		10,70	0,9998	19,93	0,1804			13,47	1,0000	0,81	0,2004
3.869014,820,992011,180,999724,530,776213,760,99997,160,79643.883016,040,995011,400,999628,910,462312,610,999921,390,49253.909016,970,987011,780,999530,571,266512,710,999925,091,3070	\cup),8570	14,17	0,9960		10,99	0,9997	22,43	0,3715			13,67	1,0000	3,50	0,4016
),8830 16,04 0,9950 11,40 0,9996 28,91 0,4623 12,61 0,9999 21,39 0,4925 0,9090 16,97 0,9870 11,78 0,9995 30,57 1,2665 12,71 0,9999 25,09 1,3070	\cup),8690	14,82	0,9920		11,18	0,9997	24,53	0,7762			13,76	0,9999	7,16	0,7964
0,900 16,97 0,9870 11,78 0,9995 30,57 1,2665 12,71 0,9999 25,09 1,3070	\cup),8830	16,04	0,9950		11,40	0,9996	28,91	0,4623			12,61	0,9999	21,39	0,4925
	\cup	,9090	16,97	0,9870		11,78	0,9995	30,57	1,2665			12,71	0,9999	25,09	1,3070

Para o sistema CO_2 – linoleato de etila, os gráficos são representados nas Figuras 5.58, 5.59 e 5.60. Novamente, assim como aconteceu nos dois sistemas anteriores (todos os três retirados da mesma fonte), há um valor limite de pressão para o qual os modelos deixam de se adequar ao comportamento dos dados experimentais. Visualmente, o modelo com dois parâmetros de interação binária mostra um ajuste levemente mais preciso do que o modelo com um parâmetro de interação binária, porém nota-se, devido ao cruzamento das curvas da fase líquida, que há faixas de valores em que um modelo se adequa com maior qualidade aos dados experimentais do que o outro.

Figura 5.58 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – linoleato de etila (2) (T = 313,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0397$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,1045$; $l_{ij} = 0,0636$). Referência: Tabela 5.69.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.59 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – linoleato de etila (2) (T = 323,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0327$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0414$; $l_{ij} = 0,0219$). Referência: Tabela 5.70.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.60 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – linoleato de etila (2) (T = 333,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0177$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,1065$; $l_{ij} = 0,0570$). Referência: Tabela 5.71.



Fonte: Arquivo pessoal.

O sistema formado pelo dióxido de carbono e pelo EPA éster etílico, obtido a partir do ácido eicosapentaenóico, foi submetido ao teste de consistência termodinâmica proposto e apenas um conjunto de dados experimentais gerou um erro fora do intervalo de -20 a 20%, sendo considerado inconsistente para seguir para a modelagem termodinâmica. Na Tabela 5.72, estão todos os resultados obtidos para o teste. Além de alguns dados do trabalho original terem sido desconsiderados pela falta de informações, para os três primeiros conjuntos de dados para as temperaturas de 313,2*K* e 323,2*K* e para os seis primeiros para a temperatura de 333,2*K*, foi adotado o valor de 0,9999 para y_1 .

D	ados expe	rimentai	s ^[10]	(Consistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	2,01	0,5166	0,9999	-	CONSISTENTE
	3,04	0,5445	0,9999	-0,1741	CONSISTENTE
	5,16	0,6537	0,9999	-0,0024	CONSISTENTE
	7,49	0,7750	0,9998	6,0613	CONSISTENTE
212.0	9,03	0,8332	0,9996	76,0745	INCONSISTENTE
313,2	9,97	0,8632	0,9975	-1,9806	CONSISTENTE
	12,00	0,8871	0,9933	-6,3858	CONSISTENTE
	14,04	0,9026	0,9874	-4,0602	CONSISTENTE
	14,48	0,9154	0,9812	0,2364	CONSISTENTE
	14,87	0,9232	0,9806	0,1656	CONSISTENTE
	2,87	0,5396	0,9999	-	CONSISTENTE
	5,14	0,6437	0,9999	-0,3280	CONSISTENTE
	7,11	0,7095	0,9999	0,3473	CONSISTENTE
	9,21	0,7885	0,9996	3,6447	CONSISTENTE
323,2	10,10	0,8241	0,9998	1,6157	CONSISTENTE
	12,03	0,8586	0,9984	-3,2416	CONSISTENTE
	13,04	0,8658	0,9966	-1,6412	CONSISTENTE
	14,08	0,8778	0,9949	-0,9573	CONSISTENTE
	14,89	0,8892	0,9930	-0,4931	CONSISTENTE
					(continua)

Tabela 5.72 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema $CO_2(1)$ – EPA éster etílico (2)

(conclusão)

Tabela 5.72 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema $CO_2(1)$ – EPA éster etílico (2)

Da	ados expei	rimentais	$s^{[10]}$	С	onsistência
T [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
323,2	15,99	0,8972	0,9900	-0,8320	CONSISTENTE
	2,64	0,5081	0,9999	-	CONSISTENTE
	5,17	0,6188	0,9999	-0,6431	CONSISTENTE
	7,14	0,6962	0,9999	0,0349	CONSISTENTE
	9,17	0,7777	0,9999	0,4989	CONSISTENTE
	10,14	0,7690	0,9999	0,2210	CONSISTENTE
	11,10	0,7926	0,9999	0,2683	CONSISTENTE
333,2	12,18	0,8354	0,9995	-2,0517	CONSISTENTE
	12,99	0,8293	0,9992	-0,4581	CONSISTENTE
	14,08	0,8531	0,9982	-1,5070	CONSISTENTE
	15,18	0,8578	0,9967	-1,1867	CONSISTENTE
	17,04	0,8857	0,9934	-2,5258	CONSISTENTE
	18,05	0,8904	0,9919	-0,2867	CONSISTENTE
	19,04	0,8987	0,9889	-0,4326	CONSISTENTE

^[10] Dados obtidos de Bharath; Inotama; Arai (1989)

O erro da função objetivo foi ajustado em $1x10^{-3}$ e $1x10^{-2}$ para o modelo com vdW1 e com vdW2, respectivamente. Para os sistemas anteriores, formados por compostos com menor número de carbonos, os modelos não foram satisfatórios. Com o aumento da complexidade da molécula, não é esperado que os modelos termodinâmicos melhorem o ajuste fornecido aos dados experimentais, o que, de fato, é constatado na Tabela 5.73, aonde os desvios para a pressão não atendem ao critério estabelecido para praticamente todos os dados estudados.

Para 323,2*K*, apenas o modelo com vdW2 necessitou de ajuste do erro para a função objetivo, $1x10^{-1}$, e foi o modelo que apresentou os melhores ajustes para pressões abaixo dos 14*MPa*, podendo ser considerado satisfatório para as condições experimentais analisadas. Já o modelo com vdW1 não é adequado para tais condições nas quais o sistema se encontra, como mostra a Tabela 5.74.

Na Tabela 5.75, os resultados foram obtidos após o valor do erro para a função objetivo ser ajustado em $1x10^{-2}$ e $1x10^{-1}$ para o modelo com um parâmetro de interação binária e com dois parâmetros de interação binária, respectivamente. Apenas o modelo com k_{ij} e l_{ij} consegue um ajuste da pressão que obedeça ao critério adotado para a maioria dos dados calculados. Apesar de alguns desvios maiores no início, o modelo se recupera e se ajusta bem aos dados experimentais até pressões próximas de 17MPa. Novamente, o modelo com apenas k_{ij} não consegue se ajustar adequadamente para praticamente a totalidade dos dados.

Tabela 5.73 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO_2 (1) + EPA éster etílico (2) para a temperatura de 313,2*K*

		2001010100				vdW1					Vbv	72		
	Experi				Calculado		De	svio		Calculado			Des	vio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij lij	i P [N	[Pa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
	0,5166	2,01	0,9999		3,21	1,0000	59,65	0,0100		2,3	37 1	,0000	17,65	0,0100
	0,5445	3,04	0,9999		3,43	1,0000	12,86	0,0100		2,6	58 1	,0000	11,77	0,0100
	0,6537	5,16	0,9999		4,40	1,0000	14,81	0,0100		4	34 1	,0000	15,97	0,0100
	0,7750	7,49	0,9998		5,68	1,0000	24,11	0,0200		6,6	57 1	,0000	10,97	0,0200
313,2	0,8632	9,97	0,9975	-0,0071	6,85	1,0000	31,30	0,2506	0,0566 0,07	81 9,4	t7 1	,0000	5,03	0,2506
	0,8871	12,00	0,9933		7,22	1,0000	39,85	0,6745		9,4	t6 1	,0000	21,21	0,6745
	0,9026	14,04	0,9874		7,47	1,0000	46,79	1,2761		9,9	35 1	,0000	33,39	1,2761
	0,9154	14,48	0,9812		7,69	1,0000	46,90	1,9160		9,3	33 1	,0000	35,57	1,9160
	0,9232	14,87	0,9806		7,83	1,0000	47,38	1,9784		9,9	31 1	,0000	37,40	1,9784
^[10] Dadc	s obtidos d	le Bharath; l	Inotama; Ars	ii (1989)										

206

(1)	
$\begin{array}{c} 0\\ 0\\ \end{array}$	
inár	
la bi	
sten	
o sis	
pude	
segi	
op	
ΓΛ	
lo E	
ca d	
âmi	
din	
rmo	
n te	
ager	
delâ	
no	
s na	
ido	2K
obt	323
ldos	de
ulta	tura
res	erat
es e	ame
tent	l a té
nsis	bare
s co	$\overline{0}$
ntai	<u>ic</u>
imei	etil
peri	ster
s ex	A é
ado	EP
Ŭ -	+
.74	
ıla 5	
abe	
Г	

1						vdW1					pv	W2		
	Experit	nental ^[10]			Calculado		De	svio		Cal	culado		De	svio
	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 ~[\%]$
1	0,5396	2,87	0,9999		4,70	1,0000	63,84	0,0100			2,78	1,0000	3,04	0,0100
	0,6437	5,14	0,9999		6,03	1,0000	17,28	0,0100			5,34	1,0000	3,88	0,0100
	0,7095	7,11	0,9999		7,00	1,0000	1,51	0,0100			7,01	1,0000	1,39	0,0100
	0,7885	9,21	0,9996		8,37	1,0000	9,09	0,0400			10,10	1,0000	9,67	0,0400
~	0,8241	10,10	0,9998		9,10	1,0000	9,88	0,0200	0 1 100 0	1402	10,40	1,0000	2,94	0,0200
	0,8586	12,03	0,9984	0,U20U	9,92	0,9998	17,55	0,1402	0,1409 (,1400	12,24	1,0000	1,77	0,1603
	0,8658	13,04	0,9966		10,11	0,9997	22,48	0,3111			12,32	1,0000	5,53	0,3412
	0,8778	14,08	0,9949		10,44	0,9995	25,84	0,4624			12,54	1,0000	10,93	0,5126
	0,8892	14,89	0,9930		10,78	0666,0	27,62	0,6042			12,41	1,0000	16,67	0,7049
	0,8972	15,99	0,9900		10,92	0,9998	31,70	0,9899			12,23	1,0000	23.52	1,0101

^[10] Dados obtidos de Bharath; Inotama; Arai (1989)

Tabela 5.75 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO_2 (1) + EPA éster etílico (2) para a temperatura de 333,2*K*

	Desvio	$[\%] \Delta y_1 [\%]$	12 0,0100	14 0,0100	04 0,0100	49 0,0100	39 0,0100	59 0,0100	17 0,0500	57 0,0801	36 0,1803	59 0,3311	66 0,6644	09 0,8166	97 1,1225
		Δ <i>P</i> [00 1,4	00 2,4	00 12,0	00 14,	00 0,3	00 1,5	00 1,4	00 8,6	00 3,3	00 9,5	00 16,0	00 21,0	00 24,9
vdW2		$[a] y_1$	3 1,00	1,00) 1,00	0 1,00	4 1,00	2 1,00	0 1,00	6 1,00	1 1,00	2 1,00	0 1,00	4 1,00	9 1,00
	ulculado	P [M]	2,68	5,04	8,0(10.5	10,2	10,9	7 12,0	11,8	13,6	13,7	14,2	14,2	14,2
	ũ	kij lij							0,1063 0,132						
	svio	$\Delta y_1 [\%]$	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0400	0,0801	0,1703	0,3211	0,6241	0,7763	1,0820
	De	ΔP [%]	66,61	11,37	2,89	7,93	18,99	21,11	20,10	26,20	27,08	31,63	34,27	37,50	39,99
vdW1		y_1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	66666,0	1,0000	0,9999	0,9999	9666'0	9666'0	9666,0
	Calculado	P [MPa]	4,40	5,76	6,93	8,44	8,27	8,76	9,73	9,59	10,27	10,38	11,20	11,28	11,43
		kij							-0,0011						
		y_1	0,9999	0,9999	6666'0	6666'0	0,9999	0,9999	0,9995	0,9992	0,9982	0,9967	0,9934	0,9919	0,9889
1[10] antal		P [MPa]	2,64	5,17	7,14	9,17	10, 20	11,10	12,18	12,99	14,08	15,18	17,04	18,05	19,04
Fvnarin	mpdvn	x_1	0,5081	0,6188	0,6962	0,7777	0,7690	0,7926	0,8354	0,8293	0,8531	0,8578	0,8857	0,8904	0,8987
		<i>T</i> [K]							333,2						

208

Nas Figuras 5.61, 5.62 e 5.63, as quais representam o sistema CO_2 – EPA éster etílico, nota-se que o modelo com vdW2 proporciona um ajuste melhor para a curva da fase líquida apresentando um comportamento semelhante ao visto nos dados experimentais até uma determinada pressão, a qual varia de acordo com a temperatura em que o sistema está submetido, já o modelo com vdW1 não é capaz de se ajustar ao sistema nas condições estudadas.

Figura 5.61 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ (1) – EPA éster etílico (2) (T = 313,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0071$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,0566$; $l_{ij} = 0,0781$). Referência: Tabela 5.73.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.62 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1) - EPA$ éster etílico (2) (T = 323,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0280$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,1409$; $l_{ij} = 0,1483$). Referência: Tabela 5.74.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.63 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1) - EPA$ éster etílico (2) (T = 333,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = -0,0011$) e com vdW2 ($k_{ij} = 0,1063$; $l_{ij} = 0,1327$). Referência: Tabela 5.75.



Fonte: Arquivo pessoal.

O teste termodinâmico de consistência proposto detectou apenas um conjunto de dados como inconsistente para o sistema formado pelo dióxido de carbono e pelo éster etílico DHA, originado do ácido docosa-hexaenóico. Os resultados são apresentados na Tabela 5.76. Alguns dados das referências utilizadas foram desconsiderados e foi adotado o valor de 0,9999 para os três primeiros conjuntos de dados experimentais a 313,2K e a 333,2K e para os quatro primeiros a 323,2K.

D	ados expe	rimentais	s ^[10]	С	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	1,87	0,4826	0,9999	-	CONSISTENTE
	3,78	0,6433	0,9999	-0,4303	CONSISTENTE
	6,36	0,7657	0,9999	2,3975	CONSISTENTE
	9,03	0,8538	0,9994	1063,5940	INCONSISTENTE
	10,06	0,8677	0,9984	-0,9760	CONSISTENTE
313,2	11,05	0,8650	0,9972	-2,0647	CONSISTENTE
	11,91	0,8776	0,9956	-1,4738	CONSISTENTE
	13,12	0,8717	0,9944	-0,9073	CONSISTENTE
	13,93	0,8910	0,9927	-0,5134	CONSISTENTE
	14,97	0,8970	0,9909	-0,5314	CONSISTENTE
	16,08	0,9040	0,9878	-0,7060	CONSISTENTE
	2,29	0,5582	0,9999	-	CONSISTENTE
	5,32	0,6901	0,9999	-0,2274	CONSISTENTE
	7,81	0,7429	0,9999	2,0051	CONSISTENTE
	10,28	0,8174	0,9999	11,5841	CONSISTENTE
323,2	11,19	0,8371	0,9994	-2,0970	CONSISTENTE
	13,30	0,8559	0,9978	-5,4067	CONSISTENTE
	14,44	0,8664	0,9964	-1,4482	CONSISTENTE
	16,56	0,8741	0,9933	-3,4374	CONSISTENTE
	17,38	0,8922	0,9916	-0,2666	CONSISTENTE
333,2	2,79	0,4841	0,9999	-	CONSISTENTE
					(continua)

Tabela 5.76 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema $CO_2(1)$ – DHA éster etílico (2)

(conclusão)

Tabela 5.76 – Consistência termodinâmica dos dados experimentais do sistema $CO_2(1)$ – DHA éster etílico (2)

Da	ados expei	rimentais	$S^{[10]}$	С	onsistência
<i>T</i> [K]	P [MPa]	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	 Δ <i>A</i> [%]	Resultado
	7,84	0,7031	0,9999	6,5605	CONSISTENTE
	10,64	0,7897	0,9999	3,0415	CONSISTENTE
333.2	14,21	0,8399	0,9987	-6,8055	CONSISTENTE
555,2	15,29	0,8421	0,9973	-1,5784	CONSISTENTE
	17,31	0,8691	0,9959	-1,7931	CONSISTENTE
	19,22	0,8803	0,9927	-2,3564	CONSISTENTE

^[10] Dados obtidos de Bharath; Inotama; Arai (1989)

Para os obter os dados calculados da Tabela 5.77, o erro da função objetivo teve que ser ajustado em $1x10^{-2}$ para os dois modelos termodinâmicos. Nessas condições, nenhum modelo foi capaz de produzir bons desvios com relação à pressão, apesar de todos os desvios para a composição da fase vapor atenderem ao critério adotado; logo, os modelos termodinâmicos propostos não são adequados para este sistema nestas condições.

À temperatura de 323,2*K*, o erro da função objetivo foi ajustado, apenas para o modelo com apenas k_{ij} , em $1x10^{-3}$, entretanto o ajuste para este modelo aos dados experimentais é pobre quando comparado aos ajustes obtidos pelo modelo com k_{ij} e l_{ij} , este que apresenta desvios maiores para os dados a partir de aproximadamente 14*MPa*, como visto na Tabela 5.78.

Os dois modelos termodinâmicos não se ajustam bem aos dados experimentais à temperatura de 333,2*K*, sendo que o erro da função objetivo foi ajustado em $1x10^{-1}$ e em $2x10^{-1}$ para o modelo com vdW1 e com vdW2, respectivamente. Como visto na Tabela 5.78, são poucos os dados que atendem ao critério de 10,0% para o desvio da pressão.

Ξ	
02	
Ũ	
rio:	
iná	
a b	
em	
sist	
lo S	
nnc	
seg	
qo	
Ņ	
Ε	
qo	
ca	
imi	
inâ	
pou	
ern	
n té	
gei	
lela	
por	
a n	
s n	~
ido	2 H
obti	13
os c	3
adc	с с
sult	ti r
res	010
se	4
nte	Þ
ste	с с.
nsi	191
8	5
tais	S
len	£11;
rin	er e
xpe	áct
S G	∑ ∑
opu	L L
D_a^a	+
-	
5.7	
la :	
abe	
Ĥ	

ix net	imental ^[10]				vdW1				VC	1W2		
2 2 2				Calculado		De	svio	Ca	lculado		De	svio
x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	$\Delta P [\%]$	$\Delta y_1 [\%]$	kij lij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$
0,482	6 1,87	0,9999		3,05	1,0000	62,93	0,0100		0,77	1,0000	58,80	0,0100
0,643	3 3,78	0,9999		4,47	1,0000	18,27	0,0100		1,32	1,0000	64,98	0,0100
0,765	7 6,36	0,9999		5,83	1,0000	8,31	0,0100		2,05	1,0000	67,82	0,0100
0,867	7 10,06	0,9984		7,26	1,0000	27,83	0,1603		3,24	1,0000	67,76	0,1603
0,865	0 11,05	0,9972		7,22	1,0000	34,63	0,2808		3,20	1,0000	71,08	0,2808
0,877	6 11,91	0,9956	0,UU12	7,39	1,0000	37,93	0,4419	-0,2/10 0,024	1 3,43	1,0000	71,16	0,4419
0,871	7 13,12	0,9844		7,31	1,0000	44,26	1,5847		3,32	1,0000	74,71	1,5847
0,891	0 13,93	0,9927		7,65	1,0000	45,12	0,7354		3,73	1,0000	73,22	0,7354
0,897	0 14,97	0,9909		7,72	1,0000	48,46	0,9184		3,88	1,0000	74,08	0,9184
0,904	0 16,08	0,9878		7,80	1,0000	51,52	1,2351		4,07	1,0000	74,69	1,2351

^[10] Dados obtidos de Bharath; Inotama; Arai (1989)

Tabela 5.78 – Dados experimentais consistentes e resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do segundo sistema binário: CO₂ (1) + DHA éster etílico (2) para as temperaturas de 323,2*K* e de 333,2*K*

						vdW1					vd	IW2		
	Exper				Calculado		De	svio		Calcı	ılado		Des	vio
<i>T</i> [K]	x_1	P [MPa]	y_1	kij	P [MPa]	y_1	ΔP [%]	$\Delta y_1 [\%]$	kij	lij	P [MPa]	y_1	$\Delta P [\%]$	$\Delta y_1 [\%]$
	0,5582	2,29	0,9999		4,10	1,0000	78,97	0,0100			2,29	1,0000	0,14	0,0100
	0,6901	5,32	0,9999		5,55	1,0000	4,30	0,0100			5,69	1,0000	7,03	0,0100
	0,7429	7,81	0,9999		6,23	1,0000	20,18	0,0100			7,21	1,0000	7,70	0,0100
	0,8174	10,28	0,9999		7,37	1,0000	28,33	0,0100			9,75	1,0000	5,14	0,0100
323,2	0,8371	11,19	0,9994	-0,0079	7,71	1,0000	31,07	0,0600	0,1441 0,	1808	10,58	1,0000	5,48	0,0600
	0,8559	13,30	0,9978		8,06	1,0000	39,40	0,2205			12,28	1,0000	7,68	0,2205
	0,8664	14,44	0,9964		8,27	1,0000	42,74	0,3613			12,78	1,0000	11,48	0,3613
	0,8741	16,56	0,9933		8,43	1,0000	49,11	0,6745			12,93	1,0000	21,95	0,6745
	0,8922	17,38	0,9916		8,82	1,0000	49,24	0,8471			13,83	1,0000	20,41	0,8471
	0,4841	2,79	0,9999		3,77	1,0000	35,22	0,0100			2,54	1,0000	9,08	0,0100
	0,7031	7,84	0,9999		7,41	1,0000	5,53	0,0100			9,39	1,0000	19,74	0,0100
	0,7897	10,64	0,9999		8,94	0,9999	15,98	0,0000			12,22	1,0000	14,81	0,0100
333,2	0,8399	14,21	0,9987	-0,0253	9,91	0,9997	30,27	0,1001	0,1620 0,	1348	13,39	1,0000	5,79	0,1302
	0,8421	15,29	0,9973		9,95	0,9997	34,91	0,2406			13,42	1,0000	12,20	0,2707
	0,8691	17,31	0,9959		10,49	0,9996	39,38	0,3715			13,76	1,0000	20,48	0,4117
	0,8803	19,22	0,9927		10,72	0,9996	44,22	0,6951			13,83	1,0000	28,02	0,7354
^[10] Dado	s obtidos d	le Bharath; Ir	notama; Arai	(1989)										
Para o sistema CO_2 – DHA éster etílico, na Figura 5.64, nota-se que os dois modelos termodinâmicos não se ajustam adequadamente aos dados experimentais, havendo apenas um pequeno intervalo em que o modelo com vdW1 apresenta desvios menores para a pressão. Para a temperatura de 323,2*K* (Figura 5.65), o modelo com vdW2 consegue um ajuste muito bom para os dados até pressões próximas de 12*MPa*, enquanto o modelo com vdW1, novamente, só apresenta desvios pequenos em um intervalo muito curto de dados. Já para a última temperatura analisada, 333,2*K* (Figura 5.66), nenhum dos modelos termodinâmicos gera um ajuste adequado, de forma em que há uma semelhança nos seus desvios para os dados na fase líquida.

Figura 5.64 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ – DHA éster etílico (2) (T = 313,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 ($k_{ij} = 0,0012$) e com vdW2 ($k_{ij} = -0,2710$; $l_{ij} = 0,0241$). Referência: Tabela 5.77.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.65 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ – DHA éster etílico (2) (T = 323,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 (k_{ij} =-0,0079) e com vdW2 (k_{ij} =0,1441; l_{ij} =0,1808). Referência: Tabela 5.78.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.66 – Modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: $CO_2(1)$ – DHA éster etílico (2) (T = 333,2K) utilizando a EdE Peng-Robinson com vdW1 (k_{ij} =-0,0253) e com vdW2 (k_{ij} =0,1620; l_{ij} =0,1348). Referência: Tabela 5.78.



Fonte: Arquivo pessoal.

Pela análise numérica dos desvios obtidos para as modelagens termodinâmicas dos dados experimentais dos sistemas binários contendo dióxido de carbono em condições supercríticas, retirados da literatura, foram poucos os casos em que os modelos termodinâmicos propostos resultaram em bons desvios ou valores que atendessem ao critério estabelecido para a pressão, uma vez que todos os desvios em todos os sistemas estudados para a composição em fase vapor estão de acordo com os 5,0% adotados como critério.

Ao analisar do ponto de vista gráfico, os modelos termodinâmicos propostos possuem intervalos específicos em que seus dados proporcionam ajustes adequados aos dados experimentais dos sistemas que contêm dióxido de carbono supercrítico. A partir das tabelas, a noção sobre a disposição dos desvios é um pouco prejudicada, porém a precisão da análise é bem maior uma vez que critérios mais rigorosos podem ser adotados por se trabalhar com números exatos e não estimativas dadas por eixos. Uma forma de perceber esta colocação é analisando os desvios para as pressões pelas tabelas e depois conferindo no gráfico, principalmente, para a fase vapor na qual os dados aparentam estar bem ajustados, porém o desvio tabelado para a pressão é em relação à vertical (eixo das ordenadas), de forma que determinado ponto calculado esteja acima ou abaixo de seu respectivo ponto experimental; logo, como os desvios para as composições da fase vapor são muito pequenos para todos os dados modelados, a impressão é que o modelo, graficamente, se ajusta muito bem para a fase vapor, contradizendo com a tabela que reporta desvios bem altos para a pressão.

Sendo assim, os modelos termodinâmicos propostos, no geral, não exibiram bons ajustes para os sistemas binários contendo dióxido de carbono supercrítico como os bons ajustes encontrados para os sistemas binários contendo metanol e etanol. Naturalmente, há exceções, tais como: o ajuste muito ruim encontrado para o segundo sistema binário formado pelo metanol e pela trioleína, e ótimo resultado obtido para o sistema dióxido de carbono supercrítico e ácido capróico.

5.4 REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

As simulações termodinâmicas iniciais foram realizadas para as arquiteturas com três camadas de neurônios no formato X-X-2, aonde diferentes quantidades de neurônios foram definidas nas duas primeiras camadas e a última camada, como explicado anteriormente, é

definida com dois neurônios referentes à quantidade de variáveis dependentes existentes, a pressão e a composição em fase vapor.

Na Tabela 5.79, os desvios médios, obtidos pelas equações 4.43 e 4.44, são apresentados para os diversos modelos propostos para a arquitetura em três camadas sem a utilização dos descritores moleculares como parte das variáveis independentes do processo. Esses desvios apresentados são referentes aos dados utilizados para a predição feita pelo melhor modelo obtido nas etapas de treinamento e de testes. A coluna "Iteração" é referente a esse melhor modelo por meio do número da iteração que gerou os melhores parâmetros durante a aprendizagem das redes neurais artificiais.

Os resultados demonstram que o desvio médio para a pressão esteve, em praticamente todas as arquiteturas analisadas, fora do critério estabelecido desde a modelagem termodinâmica para avaliação dos resultados, 10,0% para a pressão e 5,0% para a composição em fase vapor. Nota-se que o aumento na quantidade de neurônios nas camadas não assegura a melhoria na predição dos valores calculados. Houve também uma grande variação na iteração que gerou o melhor modelo a cada arquitetura avaliada, mostrando que a predição das redes neurais artificiais não será melhorada, à medida que o número de modelos gerados na etapa de aprendizagem for aumentado.

Configuração	Iteração	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta y_1}$	Configuração	Iteração	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta y_1}$
3-3-2	15	16,46	1,02	5-15-2	15	14,98	0,59
3-5-2	33	16,71	1,01	5-20-2	15	14,04	0,37
3-10-2	48	12,57	1,11	5-25-2	35	15,35	0,50
3-15-2	42	18,23	1,31	5-30-2	14	13,58	0,53
3-20-2	32	17,34	0,32	10-10-2	4	9,39	0,24
3-25-2	38	13,57	1,01	10-15-2	12	13,27	0,40
3-30-2	44	12,99	1,31	10-20-2	4	11,04	0,34
5-3-2	10	13,38	0,70	10-25-2	24	11,34	0,22
5-5-2	41	19,66	1,10	10-30-2	9	12,17	1,04
5-10-2	3	11,38	1,06				

Tabela 5.79 – Resultados da simulação termodinâmica para arquiteturas com três camadas de neurônios (X-X-2) sem descritores moleculares

A Figura 5.67 ilustra as configurações no formato X-X-2 para a simulação termodinâmica sem a utilização dos descritores moleculares. Os desvios para a pressão, como discutido pela Tabela 5.79, oscilam a cada nova configuração testada, havendo uma pequena diferença entre a maioria das arquiteturas com 10 neurônios na primeira camada, quando comparada às demais arquiteturas estudadas, porém todos os desvios para a pressão são altos e, em sua maioria, acima dos 10%.



Figura 5.67 – Comparação das topologias da arquitetura X-X-2 sem uso dos descritores moleculares. Referência: Tabela 5.79.

Fonte: Arquivo pessoal.

Na Tabela 5.80, são mostrados os resultados das simulações termodinâmicas para as arquiteturas do tipo 3-X-X-2. A predição com três neurônios na primeira camada foi realizada para uma variedade de combinações de configurações e todos os resultados obtidos para $\overline{\Delta P}$ demonstram que não há uma configuração adequada para a predição dos dados. Dessa forma, é possível concluir que as informações inseridas para a etapa de aprendizagem das redes neurais artificiais são insuficientes para que um bom modelo seja obtido e se faz necessária a inserção de informações adicionais juntamente às variáveis independentes que, neste caso, são os descritores moleculares citados anteriormente na Tabela 4.1.

Configuração	Iteração	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta y_1}$	Configuração	Iteração	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta y_1}$
3-3-3-2	33	18,31	1,07	3-15-5-2	2	11,80	0,28
3-3-5-2	9	17,87	1,01	3-15-10-2	32	17,82	0,50
3-3-10-2	49	21,46	1,11	3-15-15-2	33	15,29	1,19
3-3-15-2	6	14,98	0,60	3-15-20-2	23	19,78	0,47
3-3-20-2	21	16,87	0,41	3-15-25-2	33	18,09	0,59
3-3-25-2	50	18,91	1,12	3-20-3-2	37	23,30	0,94
3-5-3-2	17	15,05	1,01	3-20-5-2	28	17,80	1,02
3-5-5-2	9	13,95	1,11	3-20-10-2	21	19,59	1,09
3-5-10-2	3	12,38	1,02	3-20-15-2	11	14,25	0,43
3-5-15-2	47	16,57	0,36	3-20-20-2	9	13,81	0,97
3-5-20-2	39	18,65	1,14	3-20-25-2	28	14,04	0,35
3-10-3-2	30	15,99	1,08	3-25-3-2	30	12,21	0,39
3-10-5-2	29	19,90	1,00	3-25-5-2	31	17,09	0,37
3-10-10-2	50	17,99	0,33	3-25-10-2	27	16,35	1,04
3-10-15-2	14	14,37	0,39	3-25-15-2	22	12,47	0,41
3-10-20-2	31	13,16	1,01	3-25-20-2	19	21,65	0,96
3-10-25-2	21	14,61	0,97	3-25-25-2	30	15,27	1,01
3-15-3-2	31	13,32	0,80				

Tabela 5.80 – Resultados da simulação termodinâmica para arquiteturas com quatro camadas de neurônios (3-X-X-2) sem descritores moleculares

Da mesma forma, o histograma (Figura 5.68) gerado para a arquitetura de quatro camadas de neurônios com três neurônios na primeira camada mostra que todas as configurações fornecem desvios altos para a pressão, os quais ultrapassam o critério de 10% adotado.

Para a Tabela 5.81 e adiante, adotou-se novamente a arquitetura com três camadas de neurônios nas configurações apresentadas, acrescendo os descritores moleculares, além das propriedades críticas e dados de temperatura e de composição em fase líquida, dentre as variáveis independentes.

Figura 5.68 – Comparação das topologias da arquitetura 3-X-X-2 sem uso dos descritores moleculares. Referência: Tabela 5.80.



Fonte: Arquivo pessoal.

Os resultados demonstram que os modelos encontrados geram valores menores para os desvios calculados para a pressão em boa parte dos dados. Outra vez, se percebe que a quantidade maior de neurônios por camadas não garante a obtenção de melhores ajustes.

Tabela 5.81 – Resultados da simulação termodinâmica para arquiteturas com três camadas de neurônios (X-X-2) utilizando descritores moleculares

Configuração	Iteração	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta y_1}$	Configuração	Iteração	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta y_1}$
3-3-2	46	10,47	0,43	5-20-2	1	8,58	0,58
3-5-2	38	11,97	0,35	5-25-2	32	6,85	0,18
3-10-2	9	8,87	0,44	5-30-2	43	13,64	0,42
3-15-2	8	12,24	0,76	10-3-2	47	9,56	0,44
3-20-2	38	13,33	0,42	10-5-2	7	10,62	0,28
3-25-2	44	8,75	0,29	10-10-2	35	10,81	0,64
3-30-2	27	10,15	0,19	10-15-2	26	8,82	0,25
5-3-2	36	11,69	0,64	10-20-2	20	9,44	0,46
5-5-2	43	7,61	0,29	10-25-2	38	7,97	0,45
5-10-2	5	8,25	0,38	10-30-2	5	8,04	0,20
5-15-2	11	8,53	0,20				

Com a introdução dos descritores moleculares selecionados para este trabalho, as simulações termodinâmicas apresentaram melhores resultados do que os apresentados nas tabelas anteriores. Graficamente, fica mais evidente o quanto os resultados melhoraram.

Na Figura 5.69, a arquitetura com três camadas de neurônios é mostrada e, para as diferentes configurações, pode ser vista a redução dos desvios médios obtidos para a pressão, com destaque para o conjunto de configurações com cinco neurônios na primeira camada que possui a maioria de seus resultados dentro do critério estabelecido e que também possui o maior desvio médio apresentado na configuração 5-30-2.

Figura 5.69 – Comparação das topologias da arquitetura X-X-2 utilizando os descritores moleculares. Referência: Tabela 5.81.



Fonte: Arquivo pessoal.

Novas arquiteturas com quatro camadas de neurônios foram testadas. Na Tabela 5.82, são apresentadas configurações no formato 3-X-X-2 e os desvios calculados para a pressão demonstram uma significativa melhora, quando comparados aos desvios apresentados na Tabela 5.80.

Configuração	Iteração	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta y_1}$	Configuração	Iteração	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta y_1}$
3-3-3-2	1	13,12	0,64	3-10-35-2	30	13,60	0,73
3-3-5-2	3	13,08	0,50	3-15-3-2	33	14,24	0,54
3-3-10-2	48	11,77	0,30	3-15-5-2	3	17,50	0,48
3-3-15-2	45	10,40	0,31	3-15-10-2	50	9,20	0,30
3-3-20-2	14	13,19	0,27	3-15-15-2	29	8,79	0,25
3-3-25-2	48	12,83	0,33	3-15-20-2	8	15,08	0,66
3-5-3-2	44	18,98	0,77	3-15-25-2	34	9,69	0,44
3-5-5-2	3	12,33	0,41	3-20-3-2	10	12,00	0,36
3-5-10-2	15	14,58	0,33	3-20-5-2	13	9,45	0,54
3-5-15-2	2	8,70	0,21	3-20-10-2	29	11,33	0,32
3-5-20-2	1	17,08	0,64	3-20-15-2	50	9,25	0,23
3-5-25-2	2	11,96	0,28	3-20-20-2	26	10,53	0,27
3-10-3-2	43	7,51	0,42	3-20-25-2	21	11,26	0,31
3-10-5-2	24	11,39	0,38	3-25-3-2	40	14,81	0,35
3-10-10-2	8	11,08	0,29	3-25-5-2	10	11,97	0,33
3-10-15-2	30	16,23	0,31	3-25-10-2	1	7,11	0,46
3-10-20-2	31	11,14	0,54	3-25-15-2	43	12,40	0,51
3-10-25-2	50	13,20	0,36	3-25-20-2	28	12,88	0,39
3-10-30-2	17	9,88	0,46	3-25-25-2	33	14,16	0,43

Tabela 5.82 – Resultados da simulação termodinâmica para arquiteturas com quatro camadas de neurônios, no formato 3-X-X-2, utilizando descritores moleculares

Para a arquitetura de quatro camadas de neurônios com formato 3-X-X-2 (Figura 5.70), os desvios médios para a pressão oscilam bastante com poucas configurações a uma margem segura do critério de 10% estabelecido, indicando que arquiteturas com mais neurônios na primeira camada devem ser testadas em busca de melhores resultados.





Fonte: Arquivo pessoal.

de neurôi	nios, no fo	ormato	5-X-X	-2, utilizando de	escritores	molecu	lares
Configuração	Iteração	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta y_1}$	Configuração	Iteração	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta y_1}$
5-3-3-2	25	1,76	0,41	5-10-35-2	36	10,83	0,61
5-3-5-2	1	8,80	0,57	5-15-3-2	9	8,79	0,43
5-3-10-2	19	8,95	0,65	5-15-5-2	4	5,92	0,20
5-3-15-2	5	7,58	0,60	5-15-10-2	1	8,71	0,24
5-3-20-2	3	9,94	0,41	5-15-15-2	25	8,16	0,19
5-3-25-2	35	9,77	0,35	5-15-20-2	11	8,40	0,43
5-5-3-2	26	10,70	0,32	5-15-25-2	49	9,60	0,58
5-5-5-2	7	7,81	0,28	5-20-3-2	7	8,13	0,46
5-5-10-2	24	10,12	0,19	5-20-5-2	43	6,39	0,20
5-5-15-2	20	10,08	0,27	5-20-10-2	32	11,44	0,25
5-5-20-2	34	7,74	0,42	5-20-15-2	3	9,54	0,33
5-5-25-2	23	7,92	0,24	5-20-20-2	4	11,08	0,72
5-10-3-2	33	7,55	0,60	5-20-25-2	40	8,97	0,21
5-10-5-2	4	8,58	0,62	5-25-3-2	45	6,78	0,38
5-10-10-2	29	8,40	0,39	5-25-5-2	38	6,70	0,53
5-10-15-2	11	10,14	0,48	5-25-10-2	43	9,48	0,37
5-10-20-2	30	7,57	0,17	5-25-15-2	18	5,07	0,15
5-10-25-2	17	6,22	0,63	5-25-20-2	16	7,09	0,46
5-10-30-2	40	5,05	0,42	5-25-25-2	40	11,23	0,31

Tabela 5.83 – Resultados da simulação termodinâmica para arquiteturas com quatro camadas de neurônios, no formato 5-X-X-2, utilizando descritores moleculares

para as predições foram encontrados, aonde a maioria atende aos critérios estabelecidos

durante a modelagem termodinâmica.

Na Tabela 5.83, configurações 5-X-X-2 foram testadas e resultados ainda melhores

Na Figura 5.71, os resultados obtidos para as diferentes configurações no formato 5-X-X-2 mostram que a maioria das configurações leva a uma predição de alta qualidade com desvios pequenos, com destaque à configuração 5-3-3-2 que apresentou a melhor predição para os valores da pressão dentre todos os resultados obtidos pelas redes neurais artificiais.





Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 5.84 apresenta os resultados para as configurações no formato 10-X-X-2, os quais são semelhantes aos apresentados na Tabela 5.83, ainda havendo algumas configurações em que o cálculo de $\overline{\Delta P}$ não atende aos 10% estabelecidos como critério. Dessa maneira, novas configurações que contenham uma maior quantidade de neurônios na primeira camada não foram mais testadas.

Configuração	Iteração	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta y_1}$	Configuração	Iteração	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta y_1}$
10-3-3-2	49	11,08	0,67	10-10-35-2	41	6,62	0,37
10-3-5-2	23	11,57	0,26	10-15-3-2	2	6,62	0,24
10-3-10-2	22	9,28	0,19	10-15-5-2	44	7,51	0,44
10-3-15-2	36	9,31	0,44	10-15-10-2	35	5,26	0,22
10-3-20-2	9	6,38	0,69	10-15-15-2	8	9,44	0,20
10-3-25-2	12	11,27	0,16	10-15-20-2	33	9,02	0,46
10-5-3-2	8	6,27	0,20	10-15-25-2	29	11,43	0,25
10-5-5-2	23	11,86	0,57	10-20-3-2	28	8,51	0,49
10-5-10-2	24	7,09	0,42	10-20-5-2	43	8,57	0,25
10-5-15-2	15	7,49	0,37	10-20-10-2	26	9,49	0,42
10-5-20-2	21	5,91	0,22	10-20-15-2	6	12,28	0,32
10-5-25-2	22	7,21	0,58	10-20-20-2	30	6,92	0,17
10-10-3-2	46	12,02	0,43	10-20-25-2	6	9,62	0,26
10-10-5-2	40	8,04	0,39	10-25-3-2	10	7,91	0,59
10-10-10-2	1	8,01	0,46	10-25-5-2	3	9,67	0,26
10-10-15-2	8	10,98	0,64	10-25-10-2	7	6,34	0,18
10-10-20-2	34	10,84	0,26	10-25-15-2	45	5,69	0,66
10-10-25-2	47	7,63	0,41	10-25-20-2	48	8,82	0,46
10-10-30-2	46	9,95	0,41	10-25-25-2	48	9,55	0,35

Tabela 5.84 – Resultados da simulação termodinâmica para arquiteturas com quatro camadas de neurônios, no formato 10-X-X-2, utilizando descritores moleculares

Como comentado acima, os resultados, vistos na Figura 5.72, para as configurações no formato 10-X-X-2 são semelhantes aos observados na Figura 5.71 com desvios médios menores que os mostrados nos demais histogramas anteriores e, em sua maioria, atendem ao critério de 10% adotado para a pressão.





Fonte: Arquivo pessoal.

Apesar de nem todos os cálculos atenderem aos critérios de desvios estabelecidos para a pressão, diversas configurações se mostraram capazes de ajustar com qualidade aos dados experimentais separados para a etapa de predição, destacando a configuração 5-3-3-2, mostrada na Tabela 5.83, que apresentou o menor desvio médio para a pressão. A partir da análise gráfica dos resultados, fica evidente que a maior quantidade de neurônios por camada não assegura a redução dos desvios médios a cada configuração.

Para cada configuração de arquitetura proposta, foram gerados 50 modelos diferentes nas etapas de aprendizagem e de testes dos dados experimentais e apenas aqueles que forneceram os melhores ajustes foram utilizados para a etapa de predição e relatados acima. As redes neurais artificiais geraram os melhores resultados quando os descritores moleculares foram utilizados como variáveis independentes. Como as redes neurais artificiais necessitam de dados precisos para a etapa de aprendizagem, a utilização de dados encontrados na literatura para o equilíbrio líquido-vapor em sistema binários formados por componentes presentes na produção do biodiesel pode apresentar uma variação de propriedades para uma mesma substância entre diferentes autores devido à inexistência de um valor exato para uma característica física de uma determinada substância, além de não haver informações suficientes, em praticamente todos os casos, para a estimativa dos erros experimentais intrínsecos ao procedimento de obtenção dos mesmos dados. Dessa forma, se observa que são esperados melhores resultados com a utilização dos descritores moleculares, uma vez que valores precisos para um determinado componente são incorporados às informações que levarão ao aprendizado das redes neurais artificiais. Como se trata de um processo de aprendizagem por meio de tentativa e erro para a obtenção dos modelos matemáticos, a utilização de diferentes descritores moleculares levará a diferentes resultados, assim como, repetidas simulações com os mesmos dados podem levar à fadiga das redes neurais artificiais e, consequentemente, resultados diferentes. No geral, os descritores moleculares selecionados para este trabalho, apresentados na Tabela 4.1, se mostraram eficazes e importantes na melhoria das simulações termodinâmicas, uma vez que desvios médios dentro dos critérios obtidos foram gerados com a sua utilização.

Pouco foi comentado acerca dos desvios médios referentes aos cálculos pelas predições da composição em fase vapor, uma vez que todas as configurações analisadas dentre as diferentes arquiteturas propostas atendem prontamente ao critério de 5,0%, adotado desde a modelagem termodinâmica, como observado nas tabelas e nos histogramas reportados acima. Portanto, as redes neurais artificiais se apresentam como boas alternativas para o estudo do comportamento de fases para os sistemas binários estudados acima, principalmente, quando algum modelo termodinâmico tem dificuldades para se ajustar aos dados experimentais já coletados. É importante que as variáveis independentes e os descritores moleculares sejam cuidadosamente escolhidos para que bons resultados sejam alcançados pela simulação termodinâmica.

5.4.1 Comparação entre os modelos termodinâmicos e as redes neurais artificiais

Para demonstrar a eficiência das redes neurais artificiais na predição de dados do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas estudados neste trabalho, alguns sistemas têm seus dados ilustrados em um diagrama de fases que contempla tanto os resultados obtidos pela modelagem termodinâmica, quanto os resultados obtidos pela simulação termodinâmica.

Os resultados preditos para o equilíbrio de fases dos sistemas binários metanol (1) + trioleína (2), etanol (1) + glicerol (2) e CO_2 (1) + estearato de etila (2) usando a EdE-PR com as regras de mistura vdW1, vdW2 e os parâmetros de interação binária ajustados anteriormente e os resultados obtidos com as redes neurais artificiais são mostrados, junto com os dados experimentais, nas figuras 5.73, 5.74 e 5.75, respectivamente. Os resultados das redes neurais artificiais foram obtidos a partir da arquitetura que gerou os menores desvios médios. Neste caso, a arquitetura 5-3-3-2 apresentada na Tabela 5.83.

Figura 5.73 – Diagrama de fases para o sistema metanol (1) + trioleína (2) (T = 503,0 K)



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.74 – Diagrama de fases para o sistema etanol (1) + glicerol (2) (T = 573,0 K)



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.75 – Diagrama de fases para o sistema $CO_2(1)$ + estearato de etila (2) (T = 333,2 K)



Fonte: Arquivo pessoal.

Pode-se observar pelas figuras acima que o ajuste obtido entre os dados experimentais e os dados obtidos com as redes neurais artificiais é excelente. Os desvios médios (equações 4.43 e 4.44), principalmente para a pressão, são mais baixos para o modelo obtido pelas redes neurais artificiais como mostrado na Tabela 5.85.

Tabela 5.85 – Desvios médios para a pressão e para a fração molar da fase vapor obtidos com a EdE-PR+vdW1, a EdE-PR+vdW2 e as RNA

Sistema	<i>T</i> [K]	PR + v	dW1	PR + v	vdW2	Rì	NA
Sistema		$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta y_1}$
Metanol (1) + trioleína (2)	503,0	13,94	0,03	9,43	0,03	1,76	0,05
Etanol (1) + glicerol (2)	573,0	11,28	3,35	6,24	5,27	2,74	0,15
$CO_2(1)$ + estearato de etila (2)	333,2	24,21	0,24	38,44	0,26	2,29	0,08

Observa-se que o modelo de RNA é aceitável como uma alternativa às equações cúbicas de estado (EdE-PR) na predição de dados do equilíbrio líquido-vapor para os sistemas binários estudados nesta dissertação. Por outro lado, os resultados obtidos com as redes neurais artificiais não serão precisos se as variáveis de entrada (independentes) e de saída (dependentes) estiverem fora do intervalo dos dados de treinamento. Portanto, os conjuntos de dados utilizados na aprendizagem devem abranger toda a faixa operacional, incluindo os máximos e os mínimos valores para ambas as variáveis de entrada e de saída.

Destaca-se que parte dos resultados obtidos neste trabalho deu origem aos trabalhos apresentados no Apêndice B.

6 CONCLUSÃO

O teste de consistência termodinâmica proposto permitiu que apenas os melhores dados experimentais fossem utilizados na modelagem termodinâmica, uma vez que diferenças foram encontradas para uma mesma propriedade de um determinado componente em referências distintas, e também permitiu que considerações fossem feitas para os casos em que alguma informação do trabalho original estivesse faltando servindo como um filtro aonde a consideração fosse aceitável ou não prosseguiria para a etapa seguinte.

Pelos resultados relatados para a modelagem termodinâmica dos dados consistentes, os modelos termodinâmicos propostos apresentaram uma grande diversidade na qualidade dos ajustes de acordo com as condições em que o sistema estava submetido, além dos constituintes dos sistemas binários. Os melhores resultados foram encontrados para os sistemas binários contendo metanol e contendo etanol, aonde, na maioria das condições analisadas, os desvios atenderam aos critérios adotados, havendo alguns casos em que os desvios aumentavam a partir de um valor experimental determinado para a pressão, enquanto que os sistemas binários contendo dióxido de carbono supercrítico geraram dificuldades desde o acerto das variáveis para se obter algum valor válido na modelagem, não apresentando bons resultados da mesma maneira. Para os três reagentes existiram exceções, o que torna necessária uma análise específica do modelo em cada caso, por haver faixas de pressões combinadas à temperatura do sistema nas quais o modelo responde mais adequadamente aos dados experimentais do que outras dependendo da regra de mistura e das substâncias envolvidas.

As redes neurais artificiais se mostraram eficientes no estudo do equilíbrio líquidovapor para os sistemas binários estudados, uma vez que a sua utilização não requer ajustes com modelos termodinâmicos ou fundamentos da termodinâmica para sua execução, o que se torna útil quando se tem apenas os dados experimentais em mãos. O uso dos descritores moleculares foi um complemento fundamental no cálculo dos melhores resultados, por aumentarem a precisão das variáveis independentes, fator essencial para a obtenção de um bom modelo matemático, visto que apenas os dados obtidos nas referências já apresentavam pequenas divergências entre si por empregarem diferentes métodos em seus cálculos.

REFERÊNCIAS

AHMED, T. **Equations of state and PVT analysis:** applications for improved reservoir modeling. Houston, TX: Gulf Publishing Company, 2007. 549p.

AKSOY, H. A. et al. Utilization prospects of Turkish raisin seed oil as an alternative engine fuel. **Fuel**, Istambul, Turquia, v. 69, p. 600–603, January 1990.

ÀLVAREZ, V. H.; AZNAR, M. Application of a thermodynamic consistency test to binary mixtures containing an ionic liquid. **The open thermodynamics jornal**, Campinas, Brasil, v. 2, p. 25-38, April 2008.

ANDERSON, E.; VEITH, G. D.; WEININGER, D. **SMILES**: A line notation and computerized interpreter for chemical structures. Duluth, MN: U.S. EPA, Environmental Research Laboratory-Duluth. Report No. EPA/600/M-87/021, 1987.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biocombustíveis no Brasil**. Brasil, 2014.

_____. **Biodiesel**. Brasil, 2017. Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel. Acesso em: 10 fev. 2017.

ARCE, P. F.; VILELLA, G. A.; VALDERRAMA, J. O. Prediction of critical pressure of ionic liquids (Imidazolium) utilizing artificial neural networks. In: 5th IBEROAMERICAN MEETING ON IONIC LIQUIDS. Santos, SP, Brasil, April 2017.

BHARATH, R. et al. Phase equilibria of supercritical CO_2 – fatty oil component binary systems. Fluid Phase Equilibria, Sendai, Japão, v. 83, p. 183-192, 1993.

BHARATH, R.; INOTAMA, H.; ARAI, K. Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid ethyl esters. **Fluid Phase Equilibria**, Sendai, Japão, v. 50, p. 315-327, 1989.

BIKTASHEV, S. A. et al. Transesterification of rapeseed and palm oils in supercritical methanol and ethanol. **Biomass and Bioenergy**, Kazan, Rússia, v. 35, n. 7, p. 2999–3011, May 2011.

BOSE, N.K.; LIANG, P. Neural networks fundamentals with graphs, algorithms, and applications. New York: McGraw-Hill Series in Electrical and Computer Engineering; The McGraw-Hill Companies, 1996. 512p.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Lei do biodiesel. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 jan. 2005. Seção 1, p. 8 (publicação original).

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014. Estabelece a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 26 ago. 2014. Seção 1, p. 68.

BRIGNOLE, E.; PEREDA, S. Phase equilibrium engineering. In: SUPERCRITICAL FLUID SCIENCE AND TECHNOLOGY. Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina: Elsevier, 2013, v. 3.

CONSONNI, V.; TODESCHINI, R.; PAVAN, M. Structure/response correlations and similarity/diversity analysis by GETAWAY descriptors. 1. Theory of the Novel 3D Molecular Descriptors. J. Chem. Inf. Comput. Sci., Milão, Itália, v. 42, n. 3, p. 682-692, 2002.

CUNICO, L. **Modelling of phase equilibria and related properties of mixtures involving lipids**. 2015. 240p. Ph.D. (Thesis). Kgs. Lyngby: Danmarks Tekniske Universitet (DTU). Dinamarca, January 2015.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical metanol. **Energy Conversion and Management**, Trabzon, Turquia, v. 43, p. 2349-2356, 2002.

DEVILLERS, J.; BALABAN, A. T. **Topological indices and related descriptors in QSAR and QSPR**. Londres, Reino Unido: Taylor & Francis, 2000. 811p.

DONÁ, G. et al. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed packed. **Fuel Processing Technology**, Curitiba, Brasil, v. 106, p. 605-610, 2013.

ENCINAR, J. M. et al. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. **Bioresource Technology**, Badajoz, Espanha, v. 102, p. 10907-10914, September 2011.

EPA – U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. A comprehensive analysis of biodiesel impactson exhaust emissions: draft technical report. Air and Radiation, Estados Unidos, October 2002. 118p.

FANG, T. et al. Phase equilibria for the mixtures of supercritical methanol + C18 methyl esters and supercritical methanol + α -tocopherol. J. of Supercritical Fluids, Kurokami, Kumamoto, Japão, v. 47, p. 140-146, 2008.

FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. Effectiveness of spiral reactor for biodiesel production using supercritical t-butyl methyl ether (MTBE). Journal of the Japan Petroleum Institute, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, Japão, v. 58, n. 2, p. 110-117, 2015.

FAROBIE, O.; YANAGIDA, T.; MATSUMURA, Y. New approach of catalyst-free biodiesel production from canola oil in supercritical tert-butyl methyl ether (MTBE). **Fuel**, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Japão, v. 135, p. 172-181, July 2014.

GLISIC, S. et al. Vapor-liquid equilibria of triglycerides-methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol. J. Serb. Chem. Soc., Belgrado, Sérvia, v. 72, p. 13-27, 2007.

GURUNATHAN, B.; RAVI, A. Process optimization and kinetics of biodiesel production from neem oil using copper doped zinc oxide heterogeneous nanocatalyst. **Bioresource Technology**, Chennai, Índia, v. 190, p. 424–428, April 2015.

HIZADDIN, H. F. et al. Prediction of CO₂ solubility in ionic liquids using the PSRK model. **The Journal of Supercritical Fluids**, Kuala Lumpur, Malásia, v. 100, p. 184-193, February 2015.

JACKSON, P. L.; WILSAK, R. A. Thermodynamic consistency tests based on the Gibbs-Duhem equation applied to isothermal, binary vapor-liquid equilibrium data: data evaluation and model testing. **Fluid Phase Equilibria**, Naperville, IL, Estados Unidos, v. 103, p. 155-197, 1995.

KALRA, H.; KRISHNAN, T. R.; ROBINSON, D. B. Equilibrium-phase properties of carbon dioxide–n-butane and nitrogen–hydrogen sulfide systems at subambient temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Edmonton, Alberta, Canadá, v. 21, p. 222-225, January 1976.

KARELSON, M. Molecular descriptors in QSAR/QSPR. New Jersey: John Wiley & Sons, 2000. 448p.

KODE. Software Dragon 7, Kode Chemo-Informatics. Pisa, Italia, 2016. Disponível em: https://chm.kode-solutions.net/products_dragon.php. Acesso em: 20 abr. 2017

KOMOLAFE, O. et al. Biodiesel production from indigenous microalgae grown in wastewater. **Bioresource Technology**, Newcastle, Inglaterra, Reino Unido, v. 154, p. 297-304, December 2014.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical metanol treatment. **Bioresource Technology**, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, Japão, v. 91, p. 289-295, 2004.

LEVENBERG, K. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. **Quarterly of Applied Math**, Providence, RI, Estados Unidos, v. 2, p. 164-168, 1944.

LIVINGSTONE, D. J.; MANALLACK, D. T.; TETKO, I. V. Data modeling with neural networks - An Answer to the Maiden's Prayer? **J. Comput.-Aided Mol. Des.**, Portsmouth, Inglaterra, v. 11, p. 135-142, 1996.

LONEY, N. W.; SIMON, L.; GAO, L. Trends in the applications of neural network in chemical process modelling. **Proc. Indian Natn. Sci. Acad.**, Newark, NJ, Estados Unidos, v. 69, p. 285-299, July 2003.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Lincoln, Nebraska, Estados Unidos, v. 5885, n. 98, p. 3768–3771, August 1998.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, Lincoln, NE, Estados Unidos, v. 70, p. 1-15, February 1999.

MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. **Fuel**, Bangalore, Índia, v. 83, p. 2029-2033, April 2004.

MARQUARDT, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, Wilmington, DE, Estados Unidos, v. 11, n. 2, p. 431–441, 1963.

239

MICHELSEN, M. L.; MOLLERUP, J. M. **Thermodynamic models:** fundamentals & computational aspects. 2nd ed. Holte, Dinamarca: Tie-Line Publications, 2007. 382p.

MJALLI, F. S.; AL-SHEH, S.; ALFADALA, H. E. Use of artificial neural network blackbox modeling for the prediction of wastewater treatment plants performance. **Journal of Environmental Management**, Doha, Catar, v. 83, p. 329-338, 2007.

MOHAMMADI, A. H.; ESLAMIMANESH, A.; RICHON, D. Wax solubility in gaseous system: thermodynamic consistency test of experimental data. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Fontainebleau, França, v. 50, p. 4731-40, 2011.

NASR, M. S. et al. Application of artificial neural network (ANN) for the prediction of EL-AGAMY wastewater treatment plant perfomance-EGYPT. Alexandria Engineering Journal, Alexandria, Egito, v. 51, p. 37-43, 2012.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, Edmonton, Alberta, Canadá, v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976.

PINNARAT, T.; SAVAGE, P. E. Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Ann Arbor, MI, Estados Unidos, v. 47, p. 6801-6808, August 2008.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular** thermodynamics of fluid phase equilibria. 3rd ed. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1999. 860p.

SANDLER, S. I. Chemical, biochemical and engineering thermodynamics. 4th ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, 2006. 960p.

SAWANGKEAW, R.; BUNYAKIAT, K.; NGAMPRASERTSITH, S. A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001-2009). Journal of Supercritical Fluids, Bangkok, Tailândia, v. 55, n. 1, p. 1–13, June 2010.

SHANG, Q. Measurement and correlation of ternary vapor-liquid equilibria for methanol + glycerol + fatty acid methyl ester (methyl laurate, methyl myristate, methyl palmitate) systems at elevated temperatures and pressures. **Fluid Phase Equilibria**, Tianjin, China, v. 425, p. 15-20, 2016.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, Washington, DC, Estados Unidos, v. 4, n. 4, p. 227–242, 1993.

SHIMOYAMA, Y. et al. Measurement and calculation of vapor-liquid equilibria for methanol + glycerol and ethanol + glycerol systems at 493-573K. Fluid Phase Equilibria, Motooka, Nishi-ku, Fukuoka, Japão, v. 284, p. 64-69, 2009.

_____. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria for ethanol + ethyl laurate and ethanol + ethyl myristate systems near critical temperature of ethanol. **Fluid Phase Equilibria**, Motooka, Nishi-ku, Fukuoka, Japão, v. 264, p. 228-234, 2008.

_____. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria for methanol + methyl laurate and methanol + methyl myristate systems near critical temperature of methanol. **Fluid Phase Equilibria**, Motooka, Nishi-ku, Fukuoka, Japão, v. 257, p. 217-222, 2007.

SILVA, C. et al. Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Erechim, RS, Brasil, v. 46, p. 5304-5309, June 2007.

SMILES. Disponível em: http://www.daylight.com/dayhtml/doc/theory/theory.smiles.html. Acesso em: 15 mar. 2016.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à termodinâmica da engenharia química. 7. ed., Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2007. 640p.

TALETE. Software Dragon 6, Descritores moleculares para Química Computacional, Talte slr, Napoles, Italia, 2013. Disponível em: http://www.talete.mi.it/index.htm. Acesso em: 20 abr. 2017.

TAN, K. T. et al. Supercritical alcohol technology in biodiesel production: a comparative study between methanol and ethanol. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, Nibong Tebal, Pulau Pinang, Malásia, v. 33, p. 156-163, October 2010.

TAN, K. T.; LEE, K. T. A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Nibong Tebal, Pulau Pinang, Malásia, v. 15, p. 2452-2456, January 2011.

TANG, Z. et al. Phase equilibria of methanol-triolein system at elevated temperatura and pressure. **Fluid Phase Equilibria**, Pequim, China, v. 239, p. 8-11, 2006.

TASKINEN, J.; YLIRUUSI, J. Prediction of physicochemical properties based on neural network modelling. **Adv. Drug Delivery Reviews**, Helsinki, Finlândia, v. 55, n. 9, p. 1163-1183, September 2003.

TODESCHINI, R.; CONSONNI, V. **Handbook of molecular descriptors**. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, 2000.

_____. **Molecular descriptors for chemoinformatics**. 2nd ed. Weinheim, Wiley-VCH, 2009. 1257p.

VALDERRAMA, J. O.; FORERO, L. A.; ROJAS, R. E. Critical properties and normal boiling temperature of ionic liquids . Update and a new consistency test. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, La Serena, Chile, v. 51, p. 7838-7844, May 2012.

VALDERRAMA, J. O. Myths and realities about existing methods for calculating the melting temperature of ionic liquids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, La Serena, Chile, v. 53, p. 1004-1014, 2014.

VALDERRAMA, J. O.; REÁTEGUI, A.; SANGA, W. W. Thermodynamic consistency test of vapor–liquid equilibrium data for mixtures containing ionic liquids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, La Serena, Chile, v. 47, p. 8416-8422, April 2008.

van KASTEREN, J. M. N.; NISWORO, A. P. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. **Resources, Conservation and Recycling**, Tilburg, Holanda, v. 50, p. 442-458, August 2007.

VARMA, M. N.; DESHPANDE, P. A.; MADRAS, G. Synthesis of biodiesel alcohols and supercritical carbon dioxide. **Fuel**, Bangalore, Índia, v. 89, p. 1641-1646, August 2010.

WEBER, W.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. Vapour-liquid equilibria and calculations using the Redlich-Kwong-Aspen-equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO₂ and propane. **Fluid Phase Equilibria**, Hamburgo, Alemanha, v. 158-160, p. 695-706, 1999.

WEININGER, D. SMILES, a chemical language and information system. 1. Introduction to methodology and encoding rules. **Journal of Chemical Information and Modeling**, Claremont, CA, Estados Unidos, v. 28, n. 1, p. 31-36, 1988. WEN, Z. et al. Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO₂-MgO mixed

oxides. Bioresource Technology, Xangai, China, v. 101, p. 9570-9576, August 2010.

WEST, A. H.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. **Bioresource Technology**, Vancouver, Canadá, v 99, p. 6587-6601, January 2008.

WILSON, G. M. A Modified Redlich-Kwong EOS, application to general physical data calculations. In: AIChE 65th NATIONAL MEETING. Cleveland, OH, May 1969.

WISNIAK, J.; ORTEGA, J.; FERNÁNDEZ, L. A fresh look at the thermodynamic consistency of vapour-liquid equilibria data. **J. Chem. Thermodynamics**, Bersebá, Israel, v. 105, p. 385-95, 2017.

ZHOU, C. et al. Continuous production of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol in a vertical tubular reactor: I. Phase holdup and distribution of intermediate product along the axial direction. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, Wuhan, China, v. 18, n. 4, p. 626–629, June 2010.

- Código SMILES das substâncias utilizadas nesta dissertação	cia Código SMILES		18	metila)	netila CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC	metila	0CC(0)CO	etila	etila	úico CCCCCC(0)=0	rico	nítico CCCCCCCCCCCCCCCCCCCC(0)=0	ina CCCCCCCC(=0)OCC(COC(=0)CCCCCCC)OC(=0)CCCCCCC	and CCCCCCCCCCC(=0)OCC(COC(=0)CCCCCCCCCC)OC(=0)CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC	ina CCCCCCCCCCCCCC(=0)OCC(COC(=0)CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC	
Tabela A.1 –	Substânci	Trioleín	Ésteres C	(Estearato de 1	Laurato de n	Miristato de r	Glicerol	Laurato de (Miristato de	Ácido capró	Ácido láur.	Ácido palmi	Tricaprili	Trilaurin	Tripalmiti	

243

Tabela A.1 – Códi	go SMILI	ES d	as su	ıbstância	s utilizad	as nesta	dissertação							
Substância								Código SN	MILES					
Triestearin	a CC(CCC	CCC	CCCCC	CCCCC	(=0)OC	C(COC(=0		CCCCC		DC(=0)CC	CCCCCC	CCCCCC	CCC
Estearato de e	tila					U	cccccc	CCCCCC	CCCCC	=0)0CC				
Oleato de et	ila					Ŭ	cccccc	c/c=c/cc	CCCCCC	C(=0)0CC				
Linoleato de e	tila					CC	CCC/C=C/	C/C=C/C	ccccc	C(=0)OCC	F)			
EPA éster etí	lico				U	CC/C=C/	C/C=C/C/0	C=C/C/C=	c/C/C=C		CC)=O			
DHA éster etí	lico					CCCC	cccccc	=CC=CC=	=CC=CC	=CC(=0)0	CC			
Tabela A.2 – Valo	es dos de	scrit	tores	molecul	ares utili	zados								
Substância	MM	nC	Pol	X0	XMOD	RDCHI	nRCOOH	nRCOOR	nHAcc	TPSA(Tot)	SAtot	SAacc	VvdwMG	VvdwZAZ
Trioleína	885,610	57	65	45,786	190,531	7,617	0	3	9	78,900	1.553,171	108,434	563,947	1.031,560
Ésteres C18 (Estearato de metila)	298,570	19	19	15,598	63,541	3,692	0	1	0	26,300	550,899	36,145	198,090	352,200
Laurato de metila	214,390	13	13	11,356	45,541	2,910	0	1	5	26,300	394,438	36,145	140,536	248,400
Mirristato de metila	242,450	15	15	12,770	51,541	3,178	0	1	7	26,300	446,592	36,145	159,721	283,000
Glicerol	92,110	З	4	4,992	18,840	1,559	0	0	б	60,690	186,906	128,050	51,536	86,830
Laurato de etila	228,420	14	14	12,063	48,334	3,034	0	1	7	26,300	420,515	36,145	150,128	265,700
													Ŭ	continua)

(conclusão) Tabela A.1 – Código SMILES das substâncias utilizadas nesta disserta

244

(conclusão)

	os	
	utilizad	
	lares	
	lecu	
	ш	
	tores	
	lescri	
	los c	
	ores (
•	/a]	
	аF	
) Sel:	
ľ	lat	

Substância	MM	nC	Pol	X0	XMOD	RDCHI	nRCOOH	nRCOOR	nHAcc	TPSA(Tot)	SAtot	SAacc	VvdwMG	VvdwZAZ
Miristato de etila	256,480	16	16	13,477	54,334	3,298	0	1	2	26,300	472,669	36,145	169,313	300,300
Ácido capróico	116,180	9	5	6,406	23,775	1,909	1	0	7	37,300	217,184	67,828	73,390	127,300
Ácido láurico	200,360	12	11	10,648	41,775	2,795	1	0	7	37,300	373,644	67,828	130,944	231,100
Ácido palmítico	256,480	16	15	13,477	53,775	3,330	1	0	7	37,300	477,951	67,828	169,313	300,300
Tricaprilina	470,770	27	35	24,573	100,531	4,588	0	ю	9	78,900	799,845	108,434	284,959	520,480
Trilaurina	639,130	39	47	33,058	136,531	5,842	0	ю	9	78,900	1.112,766	108,434	400,067	728,080
Tripalmitina	807,490	51	59	41,543	172,531	7,037	0	б	9	78,900	1.425,687	108,434	515,175	935,680
Triestearina	891,670	57	65	45,786	190,531	7,617	0	ю	9	78,900	1.582,148	108,434	572,729	1.039,480
Estearato de etila	312,600	20	20	16,305	66,334	3,807	0	1	7	26,300	576,976	36,145	207,682	369,500
Oleato de etila	310,580	20	20	16,305	66,334	3,807	0	1	2	26,300	567,317	36,145	204,755	366,860
Linoleato de etila	308,560	20	20	16,305	66,334	3,807	0	1	7	26,300	557,658	36,145	201,828	364,220
EPA éster etílico	330,560	22	22	17,719	72,334	4,053	0	1	7	26,300	580,835	36,145	212,230	390,900
DHA éster etílico	330,560	22	22	17,719	72,334	4,053	0	1	7	26,300	580,835	36,145	212,230	390,900

APÊNDICE B

Trabalhos aceitos a serem publicados em Revista ou Participação em Congressos Nacionais e/ou Internacionais

B.1 CONGRESSOS

1. 28th INTERAMERICAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING.

Título: Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio de Fases de componentes envolvidos na produção de Biodiesel em condições supercríticas utilizando as Equações de Estado de Peng-Robinson (PR) e Teoria Estatística de um Fluido Associado de Cadeia Perturbada (PC-SAFT).

Autores: Pedro F. Arce, Edson M. S. Igarashi, Florentino L. Mendoza Marín

Local: Cuzco, Peru

Data: Outubro 10-12, 2016

B.2 ARTIGOS

1. ARCE, P.; VIEIRA N.; IGARASHI, E. Thermodynamic modeling and simulation of biodiesel systems at supercritical conditions. Artigo científico submetido ao Industrial & Engineering Chemistry Research (2017).