

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

NIAN VIEIRA FREIRE

**Avaliação experimental, consistência e modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases de componentes presentes no biodiesel utilizando equações de estado: Peng-Robinson com translação de volume + contribuição de grupos**

Lorena

2019



NIAN VIEIRA FREIRE

**Avaliação experimental, consistência e modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases de componentes presentes no biodiesel utilizando equações de estado: Peng-Robinson com translação de volume + contribuição de grupos**

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 Desenvolvimento de Produtos e Processos.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Felipe Arce-Castillo

Versão Corrigida

Lorena  
2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, 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)

Freire, Nian Vieira

Avaliação experimental, consistência e modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases de componentes presentes no biodiesel utilizando equações de estado: Peng-Robinson com translação de volume + contribuição de grupos / Nian Vieira Freire; orientador Pedro Felipe Arce-Castillo - Versão Corrigida. - Lorena, 2019.

81 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2019

1. Biodiesel. 2. Peng-robinson com translação de volume. 3. Contribuição de grupos. 4. Equilíbrio líquido-vapor. I. Título. II. Arce-Castillo, Pedro Felipe, orient.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus queridos pais, que sempre me deram força e incentivo nos meus estudos e na vida.

Ao Prof. Dr. Pedro Felipe Arce-Castillo, por me orientar muito bem e me auxiliar nos meus trabalhos durante o Mestrado.

À Prof<sup>a</sup>. Dr. Marivone Nunho Sousa, por gentilmente ceder parte de seu laboratório para a execução dos experimentos.

Ao apoio financeiro da bolsa fornecida pela Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).



## RESUMO

FREIRE, N. V. **Avaliação experimental, consistência e modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases de componentes presentes no biodiesel utilizando equações de estado: Peng-Robinson com translação de volume + contribuição de grupos.** 2019. 81 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

Atualmente, com tecnologias sendo desenvolvidas para que as plantas industriais se tornem cada vez mais eficientes, é necessário a compreensão e o conhecimento com grande precisão das propriedades termodinâmicas dos fluidos e compostos envolvidos em processos como a destilação, extração líquido-líquido, entre outros. Para tal, modelagens termodinâmicas são feitas visando determinar o comportamento de fases e a qualidade de misturas presentes nas etapas dos processos industriais e até mesmo do produto final. Entre os modelos termodinâmicos mais utilizados, a equação de estado de Peng-Robinson com Translação de Volume fornece ótimos resultados para o equilíbrio de fases líquido-vapor de substâncias puras e misturas. Esta equação foi utilizada, em conjunto ao método de Contribuição de Grupos, para realizar a modelagem termodinâmica de vários sistemas binários contendo componentes presentes no biodiesel, a baixas e altas pressões. Além disso, foi feita a análise experimental e o teste de consistência termodinâmica do sistema metanol + palmitato de metila à pressão constante de 1,0 bar. Os pontos experimentais deste sistema considerados termodinamicamente consistentes também foram modelados com a mesma equação de estado. Os resultados mostraram que a equação de Peng-Robinson com Translação de Volume e Contribuição de Grupos fornece baixos erros relativos, podendo ser usada em simulações de processos de produção e purificação de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel. Peng-Robinson com translação de volume. Contribuição de grupos. Equilíbrio líquido-vapor.

## ABSTRACT

FREIRE, N. V. **Experimental evaluation, thermodynamic consistency and modeling of the phase equilibrium of components present in biodiesel using equations of state: volume-translated Peng-Robinson + group contribution.** 2019. 81 p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

Nowadays, with technologies being developed for industrial plants to increase their efficiency, it is necessary to understand and to know with good accuracy the thermodynamic properties of the fluids and compounds involved in processes such as distillation, liquid-liquid extraction, and others. To this purpose, thermodynamic modeling for these substances is done aiming to determine the phase behavior of mixtures present in the industrial processes and even in the final product. Among the used thermodynamic models, there is the Volume Translated Peng-Robinson equation of state, which provides good results for the liquid-vapor phase equilibrium of mixtures and pure substances. This equation was used with the Group Contribution method to model thermodynamically several binary systems containing biodiesel components at low and high pressures. In addition, the experimental analysis and the thermodynamic consistency test for the system methanol + methyl palmitate at constant pressure of 1,0 bar was done. The points of this system considered thermodynamically consistent were also modeled with the same equation of state. The results showed that the Volume Translated Peng-Robinson equation with Group Contribution provides low relative errors and can be used in simulations of biodiesel production and purification processes.

Keywords: Biodiesel. Volume translated Peng-Robinson. Group contribution. Vapor-liquid equilibrium.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação do biodiesel.....	18
Figura 2 - Diagrama de fases P-x-y para a mistura metanol (1) + etanol (2) a 40°C .....	26
Figura 3 - Equipamento experimental para determinar o Equilíbrio Líquido-Vapor .....	30
Figura 4 - Refratômetro ABBE modelo AR1000C .....	31
Figura 5 - Ebuliômetro de Othmer modificado .....	33
Figura 6 - Constante “a” para a equação de contribuição de grupo + Peng-Robinson com translação de volume .....	39
Figura 7 - Aplicação do método de CG em uma molécula de palmitato de metila .....	40
Figura 8 - Esquema de pesquisa deste trabalho .....	45
Figura 9 - Curva de calibração para o sistema metanol + água a 25°C .....	47
Figura 10 - Diagrama T-x-y do sistema metanol (1) + água (2) a 1,0 bar para validação do equipamento.....	47
Figura 11 - Curva de calibração para o sistema metanol + palmitato de metila a 35°C.....	48
Figura 12 - Teste de consistência termodinâmica L-W para o sistema metanol + palmitato de metila.....	51
Figura 13 - Diagrama T-x-y do sistema Metanol(1) + Palmitato de Metila(2) a 1,0 bar ....	52
Figura 14 - Diagrama P-x-y do sistema Metanol (1) + Trioleína (2) a 473 K.....	66
Figura 15 - Diagrama P-x-y do sistema Caprato de Etila(1) + Tetradecano(2) a 373 K.....	66
Figura 16 - Diagrama P-x-y do sistema Etanol (1) + Miristato de Etila (2) a 493 K .....	67
Figura 17 - Diagrama P-x-y do sistema CO <sub>2</sub> (1) + Caprato de Etila (2) a 328 K.....	67
Figura 18 - Diagrama P-x-y do sistema Metanol (1) + Glicerol (2) a 493 K .....	68
Figura 19 - Diagrama T-x-y do sistema Metanol + Laurato de Metila a 1,0 bar.....	68
Figura 20 - Diagrama T-x-y do sistema Caprato de Metila (1) + Laurato de Metila (2) a 0,06 bar .....	69
Figura 21 - Diagrama T-x-y do sistema Etanol (1) + Estearato de Etila (2) a 0,92 bar.....	69
Figura 22 - Diagrama T-x-y do sistema Palmitato de Etila (1) + Linoleato de Etila (2) a 0,093 bar .....	70
Figura 23 - Interface gráfica em GUI-MatLab para modelagem termodinâmica usando as equações de estado PR e PR-TV.....	71
Figura 24 - Interface gráfica em GUI-MatLab para modelagem termodinâmica usando a equação de estado PR-TV-CG .....	71



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Índices de refração e densidades dos reagentes utilizados .....	28
Tabela 2 - Composição das fases do sistema binário metanol (1) + palmitato de metila (2) (P=1,0 bar) .....	49
Tabela 3 - Propriedades dos componentes do sistema analisado neste trabalho .....	50
Tabela 4 - Teste de consistência termodinâmica dos dados experimentais obtidos .....	50
Tabela 5 - Resultados (Bolha T) do sistema metanol + palmitato de metila a 1,0 bar .....	51
Tabela 6 - Propriedades críticas dos componentes presentes no biodiesel.....	53
Tabela 7 - Valores estimados para os parâmetros N e k3 dos componentes presentes do biodiesel.....	54
Tabela 8 - Valores calculados dos parâmetros de interação de grupos .....	55
Tabela 9 - Características físicas dos conjuntos de sistemas binários isotérmicos contendo componentes do biodiesel.....	57
Tabela 10 - Características físicas dos conjuntos de sistemas binários isobáricos contendo componentes do biodiesel.....	58
Tabela 11 - Resultados da modelagem termodinâmica (Bolha P) de sistemas contendo triacilgliceróis .....	60
Tabela 12 - Resultados da modelagem termodinâmica (Bolha P) de sistemas de hidrocarbonetos e ésteres .....	60
Tabela 13 - Resultados da modelagem termodinâmica (Bolha P) de sistemas de ésteres com solvente (álcool ou CO <sub>2</sub> ).....	62
Tabela 14 - Resultados da modelagem termodinâmica (Bolha P) de sistemas contendo glicerol .....	63
Tabela 15 - Resultados da modelagem termodinâmica (Bolha T) de sistemas contendo alcoóis.....	63
Tabela 16 - Resultados da modelagem termodinâmica (Bolha T) de sistemas de éster + éster.....	65



## LISTA DE ABREVIACOES

a	constante da EdE PR, PR-TV
$a_{ij}, b_{ij}$	parâmetros de cruzamento
A	constante adimensional da EdE PR-TV
b	constante da EdE PR, PR-TV
B	constante adimensional da EdE PR-TV
C	número de componentes
CG	contribuição de grupos
CO <sub>2</sub>	dióxido de carbono
EdE	equação de estado
ELV	equilíbrio líquido-vapor
$f$	fugacidade
$g^{E,R}$	energia livre de Gibbs em excesso
GUI	graphic user interface
IR	índice de refração
$k_{ij}, l_{ij}$	parâmetros de interação binárias
NP	número de pontos experimentais
P	pressão (bar)
P <sub>c</sub>	pressão crítica (bar)
PR	Peng-Robinson
PR-TV	Peng-Robinson com translação de volume
R	constante universal dos gases
t	constante da equação de estado de PR-TV
T*	constante adimensional da equação de estado de PR-TV
T	temperatura (K)
T <sub>c</sub>	temperatura crítica (K)
Tr	temperatura reduzida
V	volume específico molar (m <sup>3</sup> /mol)
vdW	regra de van der Waals
w	fração mássica
x	fração molar na fase líquida
y	fração molar na fase vapor

Z fator de compressibilidade

Sub-índices:

i,j componentes i e j.

nm grupos n e m.

Super-índices:

L fase líquida

V fase vapor

sat saturação

Símbolos gregos:

$\gamma$  coeficiente de atividade

$\phi$  coeficiente de fugacidade

$\psi$  parâmetro de interação entre grupos com dependência da temperatura

$\omega$  fator acêntrico

$\Theta_m$  área superficial do grupo m

$Q_k$  área superficial relativa do subgrupo k

$\Gamma_k$  coeficiente de atividade do grupo estrutural k

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
1.1 Objetivos.....	17
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>18</b>
2.1 Biodiesel.....	18
2.2 Propriedades termodinâmicas.....	20
2.3 Equações de estado.....	21
2.4 Modelagem termodinâmica de equilíbrio líquido-vapor.....	23
2.4.1 Regras de mistura.....	23
2.4.2 Critérios de equilíbrio e abordagens.....	24
2.4.3 Diagramas de fases.....	25
2.5 Modelos de energia livre de Gibbs em excesso para misturas.....	27
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>28</b>
3.1 Etapa experimental.....	28
3.1.1 Reagentes.....	28
3.1.2 Procedimento experimental.....	29
3.1.3 Refratometria.....	29
3.1.4 Curva de calibração.....	31
3.1.5 Obtenção dos dados experimentais.....	31
3.2 Consistência termodinâmica.....	33
3.3 Equações de estado utilizadas.....	34
3.3.1 Equação de Peng-Robinson.....	34
3.3.2 Equação de Peng-Robinson com translação de volume.....	35
3.3.3 Equação de Peng-Robinson com translação de volume e contribuição de grupos.....	38
3.4 Modelagem termodinâmica.....	42
3.4.1 Abordagem Gamma-Phi ( $\gamma$ - $\phi$ ).....	42
3.4.2 Abordagem Phi-Phi ( $\phi$ - $\phi$ ).....	43
3.5 Estrutura da pesquisa.....	44
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>46</b>
4.1 Validação do equipamento experimental.....	46
4.2 Dados experimentais para o sistema metanol + palmitato de metila.....	47

4.3 Análise de consistência e modelagem termodinâmica dos dados experimentais do sistema metanol + palmitato de metila.....	49
4.4 Modelagem termodinâmica de outros sistemas com componentes do biodiesel..	52
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>72</b>
<b>TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>73</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>74</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>81</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, assuntos como o aquecimento global, poluição e fontes energéticas alternativas são o centro de grandes discussões políticas e econômicas. Desde a Revolução Industrial no século XVIII, os produtos derivados do petróleo e do carvão, conhecidos como combustíveis fósseis, atendem à demanda mundial por energia e têm, hoje, seu uso como combustível considerado insustentável, devido à poluição causada pelos gases do efeito estufa gerados por sua queima e ao fato de não serem renováveis. Por causa disso, pesquisas que visam ampliar o número de fontes energéticas que a humanidade possa utilizar e torná-las mais eficientes crescem a cada dia, com soluções como a energia geotérmica, eólica e biomassa.

Somado a isso, a demanda mundial por energia só aumenta. Segundo estimativas, o consumo anual de energia no mundo tenderá a crescer em 60% nos próximos 25 anos. Com a poluição gerada e o seu possível esgotamento, o petróleo é alvo de incentivos do governo para ter seu uso reduzido, mas ainda é necessário um substituto para atender a essa crescente demanda por energia (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010).

Por isso, pesquisas que visam ampliar o número de fontes energéticas que a humanidade possa usar são desenvolvidas constantemente, com propostas sugerindo novas fontes, como energia geotérmica e solar, ou tornando as já usadas mais eficientes em sua produção energética e economicamente competitivas.

Uma destas alternativas é o uso de combustíveis provenientes de fontes renováveis, como óleos e gorduras de origem vegetal e animal. Essas substâncias, basicamente compostas por triacilgliceróis (triglicerídeos), após sofrerem uma reação de transesterificação com um álcool em meio alcalino ou em condições supercríticas, formam um conjunto de ésteres que dão origem ao biodiesel, um biocombustível renovável que pode substituir o diesel derivado do petróleo em meios de transporte.

O biodiesel é formado por uma mistura de ésteres mono-alquila de ácidos graxos de cadeia longa, possuindo geralmente mais de doze carbonos em sua cadeia. A maior parte do biodiesel produzido no mundo é de origem vegetal, sintetizado a partir de plantas oleaginosas como soja, amendoim, algodão, girassol, entre outras. O álcool mais usado para sua produção é o metanol, devido às reações de transesterificação com maior conversão. Entretanto, em países como o Brasil, que possui uma grande produção de etanol a partir da fermentação do caldo da cana-de-açúcar, chegando a produzir 23,9 bilhões de

litros de etanol em 2013, se estuda a utilização deste outro álcool na produção do biocombustível (FALCÃO, 2011; GUEVARA *et al.*, 2016).

No Brasil, a produção de biodiesel em 2014 foi de 3 milhões de toneladas. Com o óleo derivado da soja correspondendo a 77,0% desta produção, o Brasil foi o segundo maior produtor de biodiesel do mundo, ficando atrás somente dos EUA, usando também majoritariamente a soja (53,0%) como fonte de óleo e gordura para a reação de transesterificação. Neste mesmo ano, a produção mundial de biodiesel foi de 26 milhões de toneladas (SOUZA; SEABRA; NOGUEIRA, 2018).

Apesar de ser um bom substituto de combustíveis fósseis, o biodiesel ainda deve ser mais estudado para que seu uso em larga escala seja viável e economicamente atrativo em relação ao diesel derivado do petróleo. Por ser oriundo de fontes vegetais, seu uso entra em conflito com a produção de alimentos, já que uma grande área agrária deverá deixar de produzir para o mercado alimentício e passar a produzir para o mercado de combustíveis. Assim, estudos para aumentar o rendimento da reação de transesterificação e dos processos de separação são necessários, como novos catalisadores e extrações mais eficientes, bem como o desenvolvimento de motores mais eficientes. Além disso, o preço do óleo que servirá de matéria-prima deve ter um preço baixo, para que a produção de biodiesel em comparação ao diesel seja atraente. Por isso, estuda-se outras fontes de óleos e gorduras, como o de microalgas (*Chlorococcum humicola*, *C. sorokiniana*, *C. vulgaris*, *Nannochloropsis salina*, entre outras), outras plantas com sementes oleaginosas (*Jatropha curcas*, *Pongamia pinnata*, entre outras), fungos (*Mortierella isabelinna*, *Pichia kudriavzevii*, entre outros) e óleo de cozinha usado (NCIBI; SILLANPÄÄ, 2013).

Na etapa de purificação do biodiesel, vários processos podem ser usados, como a destilação, extração líquido-líquido, separação por membranas, solventes supercríticos, entre outros. Estes métodos de separação também são importantes de serem estudados, já que podem afetar a qualidade do produto final, produzindo um biodiesel mais puro e barato (BATENI; SARAEIAN; ABLE, 2017). Visando otimizar os processos de separação que envolvam aquecimento e mudanças de fase, o comportamento termodinâmico de misturas de reagentes e produtos da reação de transesterificação deve ser conhecido. Para tal, pode-se usar modelos termodinâmicos (equações de estado) para estudar o comportamento de fases e permitir a simulação dos processos de separação, auxiliando os estudos para aumentar a eficiência deste processo nas indústrias e produzir o biodiesel com qualidade e preços competitivos no mercado.

## 1.1 Objetivos

O objetivo principal desta dissertação de mestrado foi o estudo experimental e a modelagem computacional do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo componentes presentes no biodiesel. Os objetivos secundários foram:

- a) predição das propriedades críticas dos componentes do biodiesel;
- b) cálculo e avaliação dos parâmetros de componente puro da equação de estado Peng-Robinson com translação de volume (N e K3) das substâncias presentes no biodiesel utilizando pressões de saturação e volume específico do líquido saturado;
- c) estimação dos parâmetros de interação de grupos do método de Contribuição de Grupos;
- d) montagem do equipamento experimental e sua validação;
- d) determinação experimental de dados de ELV do sistema metanol + palmitato de metila à pressão constante;
- e) análise da consistência termodinâmica dos dados experimentais usando o teste L-W com o modelo de CG;
- f) modelagem termodinâmica do ELV utilizando a equação de estado de Peng-Robinson com Translação de Volume + Contribuição de grupos;
- g) desenvolvimento de interfaces gráficas (GUI-MatLab) para facilitar a interação entre o usuário com o programa computacional.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

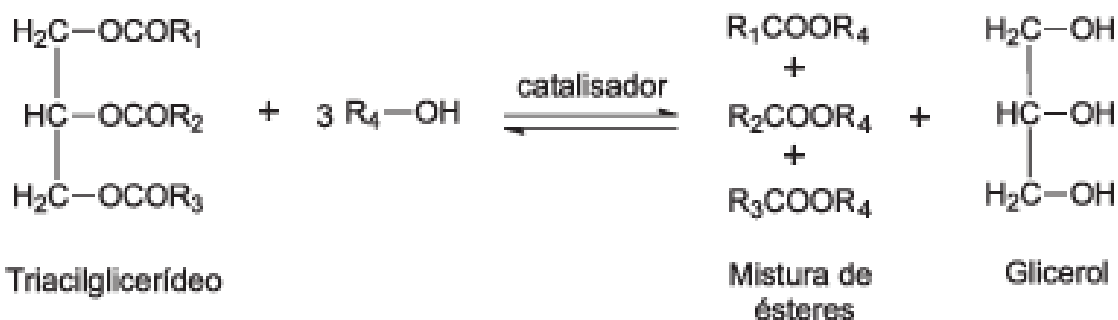
### 2.1 Biodiesel

Desde o começo do século XXI, com a preocupação sobre o aquecimento global causado pela emissão de dióxido de carbono na atmosfera pela queima de combustíveis fósseis, começou uma busca por combustíveis renováveis que não agridam o meio ambiente. Diante disso, o biodiesel se mostrou um substituto promissor para o diesel comum, por ser obtido de fontes renováveis de origem vegetal, majoritariamente.

No Brasil e no mundo, a maior parte do biodiesel produzido é usada no setor automotivo como substituto parcial do diesel derivado do petróleo, movendo veículos de grande porte, como caminhões. Com o crescimento da população mundial, a poluição causada pelo uso de combustíveis fósseis em automóveis tende a aumentar. Assim, o uso de biocombustíveis de origem vegetal é uma ótima forma de reduzir esta poluição, já que as plantas, ao crescerem, retiram o dióxido de carbono do ar através da fotossíntese. Para tal, é necessário aumentar a eficiência de sua produção, tornando-o economicamente competitivo com o diesel comum.

O biodiesel é, quimicamente, uma mistura de ésteres de ácidos graxos, como pode ser visto na reação química mostrada na Figura 1.

Figura 1 - Reação de transesterificação do biodiesel



Fonte: (GERLS *et al.*, 2007)

A produção do biodiesel de origem vegetal começa com a extração do óleo ou gorduras de fontes oleaginosas, como soja, amendoim, algodão, girassol, palma, entre outros. Estes óleos são compostos basicamente por triacilgliceróis (triglicerídeos), constituídos por três ácidos graxos, iguais ou diferentes, ligados entre si por uma molécula

de glicerol. Devido à grande capacidade de produção, ao preço e à facilidade de manuseio e de transporte, os óleos vegetais derivados de soja, algodão e girassol são os mais empregados para este fim (ANTOLÍN *et al.*, 2002).

O óleo vegetal, após ser extraído e purificado, reage com um álcool na presença de um catalisador alcalino ou ácido. Mundialmente, é utilizado, para este propósito, o metanol, gerando ésteres metílicos (Fatty Acid Methyl Esters, FAME). O uso do metanol permite uma maior eficiência na reação e um produto final que se ajusta bem aos motores presentes no mercado, tendo boa flamabilidade (HUANG; ZHOU; LIN, 2012).

No Brasil, devido a incentivos governamentais, estuda-se a possibilidade de utilizar etanol para gerar o biodiesel, produzindo ésteres etílicos (Fatty Acid Ethyl Esters, FAEE). O etanol, proveniente da fermentação do caldo de cana-de-açúcar, é amplamente produzido desde o programa Pro-Álcool, que buscou fazer o país auto-suficiente em etanol após o aumento do preço do petróleo.

Da produção do biodiesel, tem-se como produto secundário o glicerol, que pode ser usado para fabricar produtos cosméticos ou para aquecer algumas etapas do processo de fabricação do biodiesel a partir de sua queima (BIODIESELBR, 2006).

Todos estes produtos, além dos reagentes em excesso e dos que não reagiram, são separados, após a reação de transesterificação, por meio de um processo de decantação do sistema heterogêneo formado, visando separar a fase leve (constituída por alcoóis e ésteres) e a fase pesada (constituída majoritariamente por glicerol e subprodutos, como óleo que não reagiu - acilgliceróis parciais - e ácidos graxos). Depois disso, a fase leve é neutralizada com ácido para retirar qualquer indício do catalisador básico usado na reação e, em seguida, ela pode ou sofrer um processo de evaporação, ou ser lavada com água para dissolver o álcool, separando-o dos ésteres, que são pouco solúveis em água (KNOTHE *et al.*, 2006). Estes ésteres, após passarem por mais etapas para garantir sua pureza, podem então ser comercializados como biodiesel.

Atualmente, outros óleos são analisados para avaliar seus potenciais como matéria-prima para biocombustíveis, como óleo de algas. Estes seres clorofilados aquáticos, uni ou pluricelulares, podem ter até 50% de óleo em suas estruturas e crescer a taxas apreciáveis (BRIGGS, 2004). Esta fonte de óleo, embora ainda esteja em desenvolvimento, é promissora. O óleo de cozinha usado também é estudado devido ao fato desta matéria-prima, sendo um resíduo doméstico, ser muito barata. Além disso, a produção de biodiesel

em altas pressões está sendo estudada com diferentes fluidos supercríticos (HAJJABI *et al.*, 2017).

## 2.2 Propriedades termodinâmicas

Todas as substâncias, estejam no estado sólido, líquido ou gasoso, possuem comportamentos físico-químicos específicos, dependentes de sua estrutura molecular e das forças intermoleculares de atração e repulsão com outros compostos e entre as moléculas da própria substância. Tal comportamento é refletido em suas propriedades termodinâmicas intensivas, como volume específico ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ), entalpia ( $\text{J}/\text{kg}$ ), entropia ( $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ ), etc. Assim, o conhecimento e estudo destas características são úteis para a determinação do comportamento de fases nos processos industriais.

Geralmente, com mudanças nas condições de temperatura e pressão, os valores destas propriedades termodinâmicas variam consideravelmente, principalmente nos casos de líquidos e gases. Propriedades termodinâmicas como entalpia, entropia, energia interna, volume específico e energia livre de Gibbs em excesso possuem valores característicos em condições e estados termodinâmicos específicos e mudanças nestas propriedades, conhecendo-se as condições em que o fluido se encontra, podem ser usadas para muitos fins na indústria, como para a geração de trabalho, aquecimento, resfriamento, equilíbrio de fases, entre outras. Tais mudanças podem ser mensuradas e calculadas utilizando-se vários métodos, os quais são implementados em programas computacionais para permitir a simulação de processos (GMEHLING, 2012).

Estas propriedades termodinâmicas são determinadas a partir do conhecimento prévio de, pelo menos, duas outras propriedades, geralmente temperatura e pressão, que são as variáveis de processo mais facilmente mensuráveis, e/ou do estado termodinâmico no qual o fluido se encontra (MICHELSEN; MOLLERUP, 2007).

Embora tais propriedades apresentem variações significativas dependendo das condições termodinâmicas nas quais o sistema está submetido, no caso de substâncias puras, há valores que são característicos e representam os limites de seus estados físicos. Estes valores são o ponto triplo e o ponto crítico, os quais são específicos para cada composto e, por isso, são usados em diversos cálculos para a predição de propriedades termodinâmicas. Em soluções e misturas, as propriedades termodinâmicas ficam em função também da composição molar dos compostos envolvidos.

### 2.3 Equações de estado

Na síntese do biodiesel, o comportamento termodinâmico das misturas de solventes, ácidos graxos, alcoóis, ésteres e triacilgliceróis deve ser estudado para que a produção do biocombustível e os processos de separação tenham uma boa eficiência, bem como as propriedades termodinâmicas destes compostos.

Para tal, modelos termodinâmicos (equações de estado) são utilizados para modelar o comportamento termodinâmico e determinar as propriedades termodinâmicas de substâncias puras ou de misturas em diferentes condições de pressão e temperatura.

A primeira equação de estado (EdE) desenvolvida foi a equação dos gases ideais, descrita na Equação 2.1.

$$PV = RT \quad (2.1)$$

Onde P é a pressão (Pa), V é o volume molar específico ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ), R é a constante universal dos gases ideais ( $8,314462 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$ ) e T é a temperatura (K).

Esta equação simples supõe um comportamento ideal para os gases, não considerando as forças intermoleculares de atração e repulsão entre as moléculas. Dessa forma, seus resultados são pouco precisos e funcionam bem apenas em baixas pressões.

A partir dos estudos de van der Waals, surgiu a primeira equação cúbica de estado que considera as forças intermoleculares entre as moléculas do sistema. A equação de van der Waals é mostrada na Equação 2.2.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.2)$$

Onde 'a' e 'b' são constantes calculadas a partir de propriedades críticas das substâncias envolvidas na modelagem termodinâmica (SCHMID, GMEHLING, 2010).

Os valores de volume específico podem ser obtidos através da equação cúbica de estado (Equação 2.2) em função do fator de compressibilidade Z, que pode ser visto na Equação 2.3. Embora esta equação opere somente para alguns compostos e sob uma faixa limitada de temperatura e de pressão, ela fornece resultados mais precisos do que a lei dos gases ideais. No entanto, a EdE de van der Waals serviu como base para o

desenvolvimento de equações cúbicas de estado mais complexas (SCHMID, GMEHLING, 2010).

$$Z = \frac{VP}{RT} \quad (2.3)$$

A partir dela, outras equações cúbicas de estado foram desenvolvidas, sempre gerando resultados cada vez mais precisos e operando com uma maior gama de substâncias, tanto polares quanto apolares. Entre as mais usadas, está a equação de Peng-Robinson, cujo formato em termos de pressão, volume e temperatura (PVT) é apresentado na Equação 2.4.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2.4)$$

Esta equação realiza uma boa modelagem termodinâmica em soluções e/ou misturas contendo substâncias polares e apolares em uma vasta faixa de temperatura e de pressão. Além disso, a EdE de Peng-Robinson pode ser adaptada para aumentar ainda mais sua precisão inserindo o critério de translação de volume, no qual um fator de correção é adicionado ao volume específico calculado, e também pelo método de contribuição de grupos, em que a contribuição de cada grupo funcional das moléculas em estudo é avaliada para determinar o comportamento do sistema (AHLERS; GMEHLING, 2001; SCHMID; GMEHLING, 2011).

A partir dessas equações cúbicas, em termos do fator de compressibilidade, obtêm-se três raízes reais ou uma raiz real e duas imaginárias. No caso de três raízes reais e diferentes, isso representa que a substância está na região de saturação (região de equilíbrio das fases líquida e vapor), sendo que a raiz de maior valor representa a fase vapor e a de menor valor representa a fase líquida. No caso de serem obtidas três raízes reais e iguais, o ponto crítico será determinado. Se apenas uma raiz for real e duas imaginárias, a raiz de valor real representa a fase de líquido comprimido ou de vapor superaquecido.

Há ainda as equações de estado não-lineares ou não-cúbicas, como a PC-SAFT (Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory), que fornecem resultados ainda mais precisos, porém necessitam de um tratamento matemático mais apurado e complexo para sua resolução (GROSS; SADOWSKI, 2000).



As equações cúbicas de estado podem ser usadas para determinar o comportamento termodinâmico do equilíbrio de fases tanto de substâncias puras como de soluções e/ou misturas contendo 'n' componentes. Para substâncias puras, são necessários apenas os valores das propriedades críticas do composto (temperatura e pressão críticas e fator acêntrico). No caso de soluções ou misturas, o comportamento do equilíbrio de fases depende de equações chamadas regras de mistura, que são utilizadas para determinar os valores das constantes 'a' e 'b' das EdE's e podem ter diferentes formulações.

#### 2.4 Modelagem termodinâmica de equilíbrio líquido-vapor

As equações de estado podem modelar termodinamicamente tanto o comportamento de substâncias puras quanto misturas de componentes com aceitável precisão. Entretanto, no caso de misturas, alguns aprimoramentos e métodos são necessários para mensurar as interações moleculares existentes entre as diferentes espécies químicas envolvidas. Para o estudo do comportamento real do equilíbrio entre as fases líquida e vapor, é necessário o uso das regras de misturas, as quais tentam descrever as interações entre as moléculas dos componentes da mistura.

##### 2.4.1 Regras de mistura

As regras de mistura dependem basicamente das composições e algumas mais complexas dependem de modelos de energia livre de Gibbs em excesso (ORBÉY; SANDLER, 1998). Uma destas regras de mistura é a de van der Waals. Esta regra de mistura é chamada também de Van der Waals tipo I (vdW1) e utiliza  $k_{ij}$ , um parâmetro de interação binária obtido a partir da modelagem termodinâmica de dados experimentais e dependente da temperatura. Este parâmetro, o qual ajusta a constante de cruzamento  $a_{ij}$ , considera a forma geométrica das moléculas envolvidas, as ligações e outros fatores que influenciam as interações intermoleculares. Se for utilizado o parâmetro de interação binária  $l_{ij}$  na constante de cruzamento  $b_{ij}$  da constante  $b$ , a regra de mistura é chamada de van der Waals tipo II, ou vdW2 (JAUBERT; MUTELET, 2004), conforme mostrado nas equações 2.5 e 2.6, respectivamente.

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j} \quad (2.5)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (2.6)$$

#### 2.4.2 Critérios de equilíbrio e abordagens

Para qualquer equilíbrio de fases, o equilíbrio entre as fases é atingido quando as condições do sistema analisado satisfazem aos critérios de equilíbrio mecânico, térmico e químico, mostradas nas Equações 2.7, 2.8 e 2.9, respectivamente.

$$P^I = P^{II} \quad (2.7)$$

$$T^I = T^{II} \quad (2.8)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (2.9)$$

O equilíbrio entre as fases é alcançado de acordo com as condições de isofugacidade para o componente  $i$  na fase líquida (L) e na fase vapor (V) (SANDLER, 2006), de acordo com a Equação 2.10.

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (2.10)$$

O estudo do comportamento do ELV pode ser feito utilizando diferentes abordagens, como as abordagens gamma-phi ( $\gamma$ - $\phi$ ) e phi-phi ( $\phi$ - $\phi$ ), onde a primeira é geralmente utilizada para baixas e moderadas pressões (até 10,0 bar) e a segunda para altas pressões. Elas são mostradas nas Equações 2.11 e 2.12, respectivamente.

$$x_i P_i^{\text{sat}} \gamma_i = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (2.11)$$

$$x_i \hat{\phi}_i^L = y_i \hat{\phi}_i^V \quad (2.12)$$

Onde  $x_i$  e  $y_i$  são as frações molares do componente  $i$  nas fases líquida e vapor,  $P_i^{\text{sat}}$  é a pressão de saturação do componente  $i$  na temperatura de equilíbrio,  $\gamma_i$  é o coeficiente de

atividade do componente  $i$ ,  $\phi_i$  é o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  em uma determinada fase da mistura e  $P$  a pressão do sistema.

Estes critérios e abordagens são usados em diversos métodos de cálculos de flash, os quais supõem uma destilação simples para gerar as fases líquida e vapor de um sistema. Considerando as quatro mais importantes variáveis no ELV, que são a temperatura, a pressão e as frações molares nas fases líquida ( $x_1$ ) e vapor ( $y_1$ ), há os métodos de Bolha P, Bolha T, Orvalho P e Orvalho T.

No método Bolha P, fixam-se valores específicos de  $x_1$  e de temperatura e, partir deles, calculam-se os valores de  $y_1$  e de pressão. Já no método Bolha T, fixam-se valores específicos de  $x_1$  e de pressão e, com isso, calculam-se os valores de  $y_1$  e de temperatura. Os métodos Orvalho T e Orvalho P operam de forma análoga aos de Bolha. Entretanto, ao invés de se fixar  $x_1$ , fixa-se  $y_1$  (HEMPTINNE, 2012).

Assim, a partir das regras de mistura e da abordagem adequada, o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários com componentes presentes no biodiesel pode ser predito ou correlacionado, com os resultados obtidos sendo comparados com os dados experimentais.

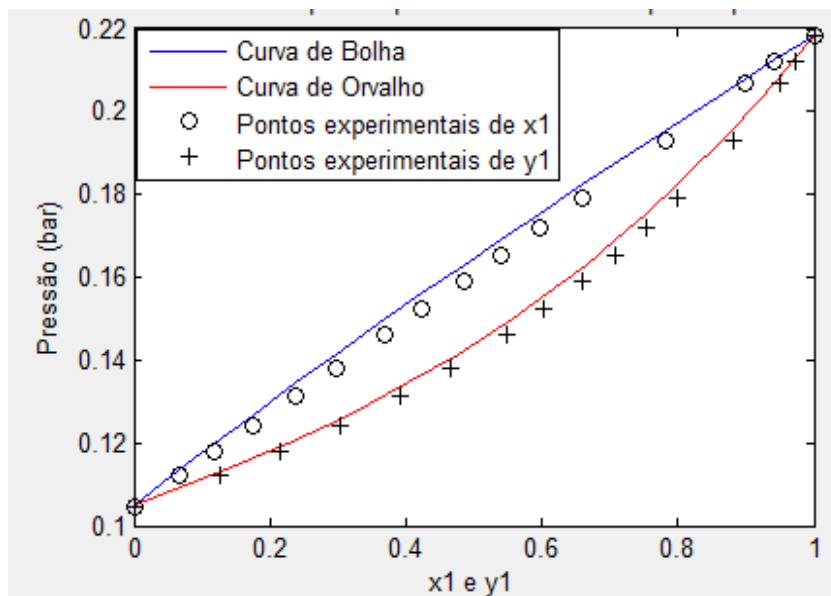
#### 2.4.3 Diagramas de fases

Um diagrama de fase é um tipo de gráfico que mostra as condições de equilíbrio entre as fases termodinamicamente distintas. Em um diagrama de fases, são representadas as curvas de equilíbrio ou contornos de fase, os quais referem-se a linhas que marcam condições sob as quais múltiplas fases podem coexistir em equilíbrio. Transições de fase ocorrem ao longo das curvas de equilíbrio.

No caso de uma substância pura, o ponto crítico e o ponto triplo podem ser observados no diagrama de fases pressão vs. temperatura. Pontos triplos são pontos onde as curvas de equilíbrio intersectam-se e marcam condições nas quais três fases diferentes podem coexistir em um equilíbrio estável. Além disso, outras propriedades termodinâmicas podem ser representadas em um diagrama de fases. Exemplos de tais propriedades termodinâmicas incluem volume específico, entalpia específica e entropia específica. Por exemplo, diagramas de temperatura vs. entropia específica ( $T$  vs  $s$ ) para água ou para um refrigerante são normalmente utilizados para ilustrar ciclos termodinâmicos tais como um ciclo de Carnot, ciclo Rankine ou um ciclo de refrigeração por compressão (WU, 2007).

Para sistemas binários, os diagramas de fases são geralmente representados em função da concentração do componente mais volátil. Os diagramas de fase para sistemas binários podem ser bidimensionais ou tridimensionais (pressão – temperatura – composição). Para facilitar a interpretação, costumam-se usar os diagramas bidimensionais: pressão – composição (temperatura constante) e temperatura – composição (pressão constante). Esses diagramas apresentam duas curvas: a curva de bolha ( $P - x_i$  ou  $T - x_i$ ) e a curva de orvalho ( $P - y_i$  ou  $T - y_i$ ) (SMITH; INOMATA; PETERS, 2013). A região que fica entre as curvas de bolha e orvalho é a região do equilíbrio de fases líquido-vapor. A curva de bolha corresponde à transição da fase líquida para o equilíbrio líquido-vapor e a curva de orvalho corresponde à transição da fase vapor para o equilíbrio líquido-vapor. Esses diagramas de fases normalmente são utilizados para fazer a comparação entre os dados experimentais e os obtidos pela modelagem termodinâmica. Um exemplo de diagrama de fases é apresentado na Figura 2, para o sistema metanol e etanol a 40°C. Esse diagrama de fases foi obtido pelo autor fazendo a modelagem termodinâmica com a equação de Peng-Robinson com translação de volume e contribuição de grupos (PR-TV-CG) deste sistema binário com os dados experimentais de Zielkiewicz, Oracz e Warycha (1990) e usando interfaces gráficas do MatLab.

Figura 2 - Diagrama de fases P-x-y para a mistura metanol (1) +etanol (2) a 40°C



Fonte: Própria do autor

Dados: (ZIELKIEWICZ; ORACZ; WARYCHA, 1990)

## 2.5 Modelos de energia livre de Gibbs em excesso para misturas

A energia livre de Gibbs pode ser entendida como o potencial termodinâmico de um sistema quando este atinge o equilíbrio termodinâmico a uma determinada pressão e temperatura. Esta propriedade termodinâmica pode ser utilizada para calcular outras propriedades termodinâmicas tais como os coeficientes de atividade. Os coeficientes de atividade são utilizados para representar o comportamento termodinâmico da fase líquida em condições reais (equilíbrio de fases líquido-vapor, líquido-líquido e sólido-líquido) e dependem da temperatura e da composição da solução.

Existem vários modelos termodinâmicos que utilizam a energia livre de Gibbs em excesso para determinar os coeficientes de atividade, como os modelos NRTL (Non-Random, Two-Liquids) (RENON; PRAUSNITZ, 1968), UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975) e método UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients) (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975). Os modelos NRTL e UNIQUAC são os chamados modelos de composição local e o UNIFAC pertence aos método de contribuição de grupos. Os modelos NRTL e UNIQUAC assumem que a concentração geral (ou média) de espécies em solução é diferente da concentração local. Portanto, as concentrações locais dependem da interação entre moléculas e de uma função de distribuição radial. Já o UNIFAC está baseado na estrutura molecular e os coeficientes de atividade são estimados pelas contribuições aditivas dos grupos funcionais da molécula (TOSUN, 2013).

Neste trabalho, foi usada uma modificação do modelo UNIFAC proposta por Gmehling, Li e Schiller (1993) e aprimorada por Schmid e Gmehling (2012) para calcular o coeficiente de atividade da fase líquida e os parâmetros da equação Peng-Robinson com translação de volume (PR-TV) para os sistemas com componentes do biodiesel a partir do método de Contribuição de Grupos.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram avaliados experimentalmente dois sistemas binários. O primeiro foi o sistema metanol + água à pressão atmosférica, analisado para validar o aparato experimental, o qual consiste em um ebuliômetro de Othmer modificado com sensores de temperatura e de pressão. O segundo sistema foi metanol + palmitato de metila à pressão atmosférica, constituído por dois compostos presentes na produção do biodiesel, o objetivo principal desta dissertação. As composições dos componentes nos sistemas, nas fases líquida e vapor, foram analisadas por refratometria e, depois, foi feita a consistência e a modelagem termodinâmica dos dados usando a EdE PR-VT-CG.

#### 3.1 Etapa experimental

##### 3.1.1 Reagentes

Foram usados os reagentes: metanol (número CAS: 67-56-1, Sigma-Aldrich), com pureza de 99,97%; água bidestilada (número CAS: 7732-18-5, QUIMIDROL); e o éster palmitato de metila (número CAS: 112-39-0, Shangai Kuns Chemical Company), com pureza de 98,0%. O palmitato de metila consiste em um sólido cristalino branco com um ponto de fusão de aproximadamente 30°C (PERRY; GREEN, 1999).

Mediram-se os índices de refração e as densidades dos reagentes puros utilizando o refratômetro ABBE e o picnômetro (Picnômetro com termômetro, Vidrolabor) nas temperaturas de análise. Os valores são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Índices de refração e densidades dos reagentes utilizados

Substância	IR	Densidade medida (g/mL)	Densidade (literatura) (g/mL)
Sistema: metanol + água (T = 25,0°C)			
Metanol	1,3280	0,7880	0,7896*
Água	1,3330	1,0044	0,9947*
Sistema: metanol + palmitato de metila (T = 35,0°C)			
Metanol	1,3247	0,7748	0,7799*
Palmitato de metila	1,4353	0,8540	0,8489**

Fonte: Própria do autor

\*(DIPPR, 2000).

\*\* (PRATAS *et al.*, 2010).

### 3.1.2 Procedimento experimental

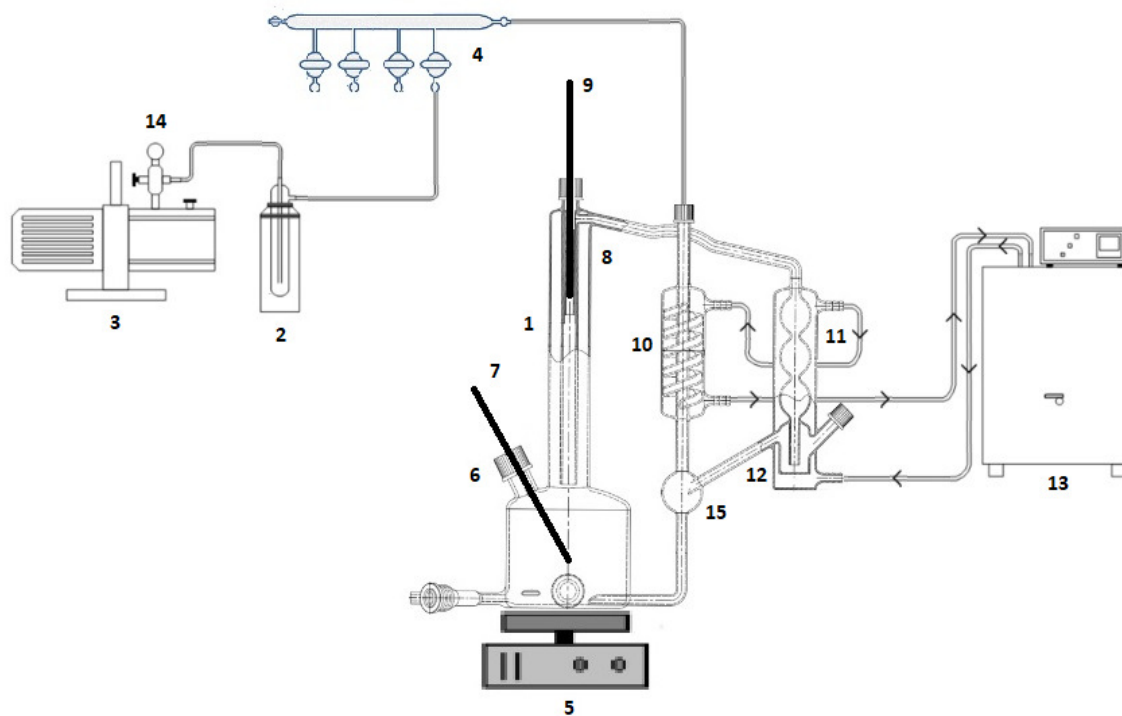
Para a obtenção dos dados de equilíbrio líquido-vapor a pressões baixas ou moderadas, foi utilizado um ebulliômetro de recirculação de fase vapor (de tipo Othmer modificado) construído em vidro boro-silicato (Figura 3). O ebulliômetro modificado é um dispositivo desenvolvido por Othmer *et al.* (1960) e depois modificado por Oliveira (1999). Ele é caracterizado por sua simplicidade de construção e de operação.

Esse equipamento é composto basicamente por uma célula de circulação (1) e dispositivos auxiliares tais como trap (2), bomba manométrica (3), linha de vácuo com 4 torneiras de saída (4) e agitador magnético com aquecimento (5). A solução a ser estudada é preparada e introduzida na célula através da entrada (6), onde se encontra o medidor de temperatura da fase líquida (7). A fase vapor é formada pelo aquecimento da fase líquida e/ou diminuição de pressão e passa pelo gargalo do ebulliômetro (8), onde há um poço com um segundo medidor de temperatura (9) para a fase vapor, situado entre a célula e o primeiro condensador (10), o qual é mantido a 15°C para condensar o vapor formado. O vapor condensa no segundo condensador (11) e retorna para a fase líquida (célula de equilíbrio) (12), a fim de se manter a composição da solução constante durante o experimento. O controle da ebulição é realizado pela vazão do vapor do condensado. O componente (13) é o banho ultratermostático, o qual mantém a temperatura da água de resfriamento e (14) é a válvula agulha para o controle da pressão do sistema. O visor de vazão de condensado (15) permite a contagem de gotas de condensado por minuto, a qual é um dos parâmetros usados para verificar se o sistema atingiu o equilíbrio termodinâmico.

### 3.1.3 Refratometria

Neste trabalho, para mensurar as frações molares na fase líquida e vapor, foi utilizada a refratometria. Esta técnica consiste basicamente em medir o índice de refração de uma substância ou mistura, ou seja, o desvio que o meio provoca na luz com um comprimento de onda específico. Para as análises dos índices de refração deste trabalho, foi utilizado um refratômetro ABBE de bancada AR1000C (Figura 4). Este aparelho consegue medir valores desde 1,3200 até 1,7000 no índice de refração. O aparelho utiliza aproximadamente 0,3 ml de amostra e opera até 50°C.

Figura 3 - Equipamento experimental para determinar o Equilíbrio Líquido-Vapor

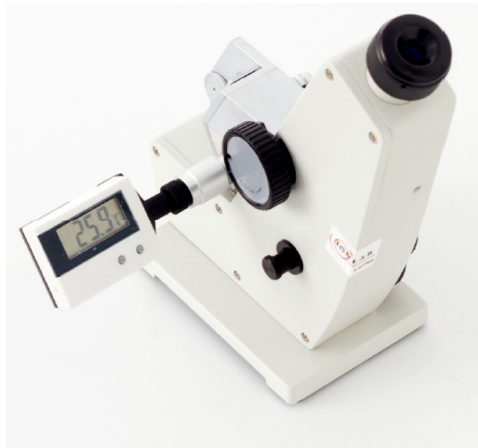


Fonte: Própria do autor

- Nota:
- 1 - Célula de equilíbrio;
  - 2 - Trap;
  - 3 - Bomba manométrica;
  - 4 - Linha de vácuo com quatro torneiras de saída;
  - 5 - Agitador magnético com aquecimento;
  - 6 - Entrada de amostra na célula;
  - 7 - Medidor de temperatura da fase líquida;
  - 8 - Gargalho da célula de equilíbrio;
  - 9 - Medidor de temperatura da fase vapor;
  - 10 - Condensador;
  - 11 - Condensador;
  - 12 - Duto para retorno de condensado para a célula de equilíbrio;
  - 13 - Banho ultratermostático;
  - 14 - Válvula agulha para controle de pressão;
  - 15 - Visor de vazão de condensado.



Figura 4 - Refratômetro ABBE modelo AR1000C



Fonte: (IONLAB, 2018)

### 3.1.4 Curva de calibração

Para converter o valor do índice de refração dado pelo equipamento em fração molar, é necessário construir uma curva de calibração, que mensura a mudança no índice de refração das misturas estudadas a partir de amostras com diferentes concentrações conhecidas. As curvas de calibração feitas nesta dissertação (metanol + água; metanol + palmitato de metila) foram feitas em função da fração mássica ( $w$ ) e do índice de refração ( $IR$ ), preparando-se amostras de diversas composições conhecidas. O índice de refração foi determinado para cada amostra a uma dada temperatura constante. A partir da curva construída, foi obtido o modelo matemático da curva na forma polinomial (Equação 3.1).

$$IR = Aw_1^2 + Bw_1 + C \quad (3.1)$$

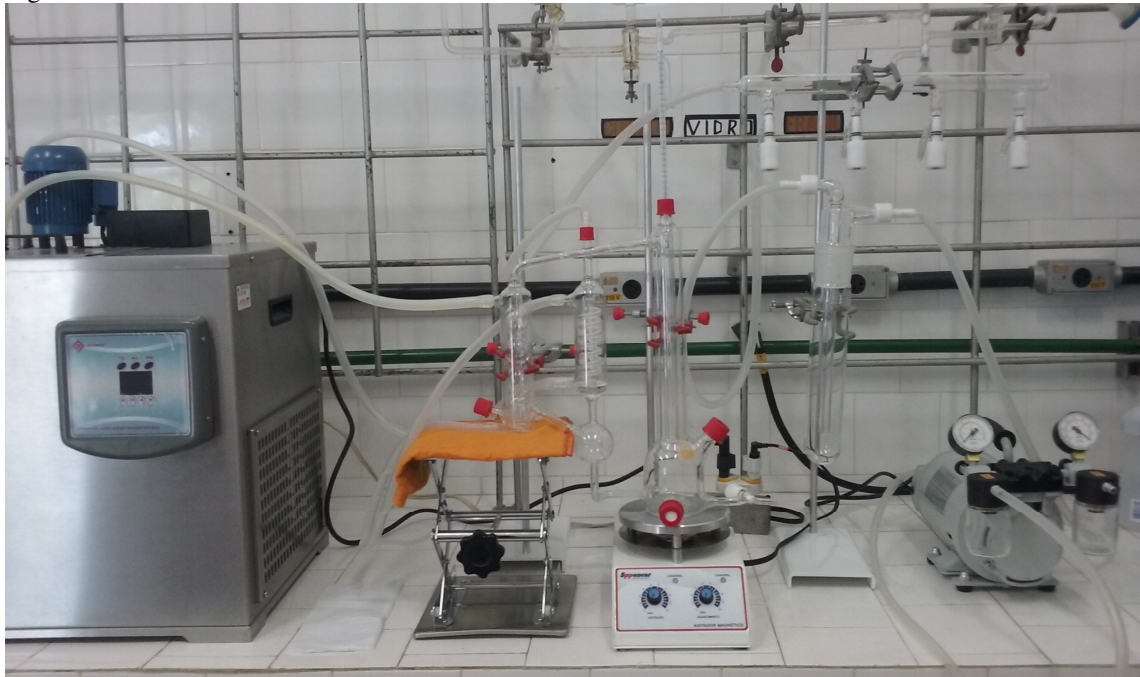
### 3.1.5 Obtenção dos dados experimentais

O ebuliômetro do tipo Othmer modificado foi montado e devidamente isolado com lã de vidro para evitar as perdas de calor para o ambiente e problemas de condensação parcial na circulação do vapor. Inicialmente, o banho ultratermostático com circulação externa (QUIMIS - modelo Q214m2) foi ligado e sua temperatura estabilizada em 15°C para a água de circulação, a fim de condensar o vapor formado na célula do ebuliômetro durante a ebulição. Após introduzir a solução a ser estudada na célula de circulação, que

possui um termômetro modelo Kanagroo Traceable para a medição de temperatura da fase líquida e um termômetro modelo GM1312 para a medição da temperatura da fase vapor (ambos os termômetros, digitais com sensores calibrados de temperatura, com precisão de  $\pm 0,1$  °C), o sistema foi fechado cuidadosamente, observando-se possíveis vazamentos do sistema. Foi então ligada a bomba manométrica (PRISMATEC Modelo 121 Tipo 2 VC) e ajustou-se a pressão do sistema até a pressão de trabalho, procurando mantê-la com uma tolerância de  $\pm 5$  kPa do valor requerido, utilizando-se uma válvula agulha. O equipamento inteiramente montado pode ser visto na Figura 5.

Para a obtenção dos dados experimentais do ELV a pressão constante, o agitador magnético e o aquecimento foram ligados para aquecer a solução na câmara do ebulliômetro, mantendo a solução homogênea e prevenindo pontos de superaquecimento. Quando a solução atingiu a ebulição na pressão fixada, começou-se a observação da vazão de condensado através do visor de vazão, aguardando o sistema atingir o equilíbrio. O equilíbrio é caracterizado pela constância da temperatura, da pressão e da taxa de evaporação (refluxo de condensado para a câmara de mistura do ebulliômetro, em gotas por minuto). Após a solução permanecer em equilíbrio durante pelo menos 60 minutos, o valor da temperatura da fase líquida foi registrado. Foram então coletadas amostras da fase líquida e da fase vapor do sistema com seringa de vidro para medir seus índices de refração. Mantendo a temperatura das amostras com o mesmo valor da qual foi feita a curva de calibração, obteve-se o índice de refração de cada fase e, consultando a curva de calibração, foram calculadas as frações mássicas de cada componente em cada fase, as quais depois foram convertidas em frações molares da fase líquida e da fase vapor ( $x_1$  e  $y_1$ , respectivamente). Este procedimento foi repetido para a determinação de outros pontos experimentais. Cada ponto experimental foi feito em triplicata e a média dos valores de temperatura e das frações molares encontradas em cada ponto foi calculada.

Figura 5 - Ebuliômetro de Othmer modificado



Fonte: Própria do autor

### 3.2 Consistência termodinâmica

A análise da consistência termodinâmica pode ser feita utilizando diferentes métodos e modelos termodinâmicos. O objetivo desta análise é verificar se o modelo termodinâmico é capaz de se ajustar exatamente aos dados experimentais respeitando o critério da equação de Gibbs-Duhem. O teste de consistência termodinâmica pode ser aplicado a dados experimentais de equilíbrio de fases para sistemas binários e ternários (SMITH; VISCO JR., 2004). Se os dados experimentais forem considerados consistentes termodinamicamente, serão utilizados para realizar a modelagem termodinâmica. Os considerados termodinamicamente inconsistentes serão refeitos no laboratório.

Nesta dissertação, para o sistema metanol + palmitato de metila a pressão constante, foi usado o teste L-W (WISNIAK, 1993), o qual utiliza a energia livre de Gibbs em excesso do sistema. Neste método, são calculados dois parâmetros,  $L_i$  e  $W_i$ , mostrados nas Equações 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$L_i = \frac{\sum T_k^{SAT} x_k \Delta S_k^{SAT}}{\sum x_k \Delta S_k^{SAT}} - T \quad (3.2)$$

$$W_i = \frac{RT}{\sum x_k \Delta S_k^{\text{SAT}}} \left[ \sum x_k \ln y_k - \sum x_k \ln \left( \frac{y_k}{x_k} \right) \right] \quad (3.3)$$

Onde  $T_k^{\text{SAT}}$  é a temperatura de saturação do componente k e  $\Delta S_k^{\text{SAT}}$  é a entropia de saturação do componente k.

Estes dois parâmetros são usados para calcular L e W (Equação 3.4), os quais devem ser iguais. Se não for assim, a diferença entre estes valores é usada para calcular o desvio D (Equação 3.5). Se o valor de D for menor que 3,0%, o sistema será considerado termodinamicamente consistente.

$$L = \int_0^1 L_i dx_1 = \int_0^1 W_i dx_1 = W \quad (3.4)$$

$$D = 100 \frac{|L-W|}{L+W} \quad (3.5)$$

### 3.3 Equações de estado utilizadas

#### 3.3.1 Equação de Peng-Robinson

A equação de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) pode ser escrita como:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (3.6)$$

Ou, em termos do fator de compressibilidade (Z), pode também ser escrita:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - AB + B^2 + B^3 = 0 \quad (3.7)$$

As variáveis A e B são dependentes da temperatura, da pressão do sistema e das constantes 'a' e 'b', e são obtidas através das seguintes equações:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (3.8)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.9)$$

As constantes 'a' e 'b' da equação de estado podem ser calculadas a partir de regras de mistura (vdW2), mostradas nas Equações 3.10 e 3.11.

$$a = \sum_i^c \sum_j^c x_i x_j a_{ij} \quad (3.10)$$

$$b = \sum_i^c \sum_j^c x_i x_j b_{ij} \quad (3.11)$$

Onde  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  são as chamadas constantes de cruzamento e são definidas como:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (3.12)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (3.13)$$

Onde  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  são os chamados parâmetros de interação binária e as constantes específicas de cada substância,  $a_i$  e  $b_i$ , estão diretamente relacionados com suas respectivas temperatura crítica ( $T_c$ ), pressão crítica ( $P_c$ ) e fator acêntrico ( $w$ ), segundo as equações:

$$a_i = 0,45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha(T) \quad (3.14)$$

$$b_i = 0,07780 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (3.15)$$

$$\alpha(T) = [1 + M_i (1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2 \quad (3.16)$$

$$T_{r,i} = \frac{T_{c,i}}{T} \quad (3.17)$$

$$M_i = 0,37464 + 1,54226w_i - 0,26992w_i^2 \quad (3.18)$$

### 3.3.2 Equação de Peng-Robinson com translação de volume

Na equação de Peng-Robinson com translação de volume (TSAI; CHEN, 1998), o volume específico calculado é corrigido por um fator 't', que o torna mais próximo do valor de volume obtido experimentalmente, segundo a equação:

$$V = V_{calc} + t \quad (3.19)$$

Com este novo termo, a equação de Peng-Robinson assume a seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{V+t-b} - \frac{a}{(V+t)(V+t+b)+b(V+t-b)} \quad (3.20)$$

Ou, em termos do fator de compressibilidade (Z), pode também ser escrita:

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0 \quad (3.21)$$

$$\alpha = B + 3T^* - 1 \quad (3.22)$$

$$\beta = A - 3B^2 + 3T^{*2} + 2BT^* - 2B - 2T^* \quad (3.23)$$

$$\gamma = B^3 + T^{*3} + B^2 - T^{*2} + BT^{*2} - 3B^2T^* - 2BT^* + AT^* - AB \quad (3.24)$$

Com A, B e T\* calculados pelas Equações 3.8, 3.9 e 3.25.

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (3.8)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.7)$$

$$T^* = \frac{tP}{RT} \quad (3.25)$$

Sendo que as constantes da EdE, 'a', 'b' e 't', são obtidas pelas regras de mistura:

$$a = \sum_i^c \sum_j^c x_i x_j a_{ij} \quad (3.10)$$

$$b = \sum_i^c \sum_j^c x_i x_j b_{ij} \quad (3.11)$$

$$t = \sum_i^c x_i t_i \quad (3.26)$$

$$\alpha_i = 0,45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha(T) \quad (3.14)$$

$$b_i = 0,07780 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (3.15)$$

$$t_i = ccor \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \left[ k_{1,i} + k_{2,i} \left( 1 - T_{R,i}^{2/3} \right) + k_{3,i} \left( 1 - T_{R,i}^{2/3} \right)^2 \right] \quad (3.27)$$

Onde:

$$\alpha(T) = \left[ 1 + M_i (1 - T_{R,i}) + N_i (1 - T_{R,i}) (0,7 - T_{R,i}) \right]^2 \quad (3.28)$$

$$ccor_i = -0,25 + \frac{P_{c,i}}{P} \quad (3.29)$$

Sendo  $k_{1,i}$ ,  $k_{2,i}$  e  $M$  termos dependentes do fator acêntrico  $w_i$  e do parâmetro  $k_{3,i}$ , como é observado nas Equações 3.30, 3.31 e 3.32:

$$k_{1,i} = 0,00185 + 0,00438w_i + 0,36322w_i^2 - 0,90831w_i^3 + 0,55885w_i^4 \quad (3.30)$$

$$k_{2,i} = -0,00542 - 0,51112k_{3,i} + 0,04533k_{3,i}^2 + 0,07447k_{3,i}^3 - 0,03831k_{3,i}^4 \quad (3.31)$$

$$M_i = 0,20473 + 0,83548w_i - 0,18470w_i^2 + 0,16675w_i^3 - 0,09881w_i^4 \quad (3.32)$$

Os parâmetros de componente puro da equação PR-TV,  $N_i$  e  $k_{3,i}$ , são parâmetros calculados a partir de dados de pressão de vapor e de volume específico de líquido saturado de cada componente puro. Sua determinação foi feita usando a equação PR-TV para modelar o comportamento dos compostos puros em suas respectivas regiões de saturação, gerando, ao fim, resultados de pressão e de volume específico a diferentes temperaturas. Os parâmetros  $N$  e  $k_3$  são otimizados de modo que a equação PR-TV forneça

valores de pressão e de volume específico com as menores diferenças em relação aos valores experimentais de pressão de vapor e de volume específico de líquido saturado de cada componente puro.

Para o caso de soluções e misturas, determinar as equações cúbicas em termos do fator de compressibilidade ( $Z$ ) é muito importante, pois seu valor ajudará no cálculo do coeficiente de fugacidade, propriedade termodinâmica importante no equilíbrio de fases (TSAI; CHEN, 1998).

### 3.3.3 Equação de Peng-Robinson com translação de volume e contribuição de grupos

A equação de Peng-Robinson com translação de volume é:

$$P = \frac{RT}{V+t-b} - \frac{a}{(V+t)(V+t+b)+b(V+t-b)} \quad (3.20)$$

Onde as constantes da mistura são:

$$b = \left( \frac{b_1^{2/4} + b_2^{2/4}}{2} \right)^{4/3} \quad (3.33)$$

$$t = \sum_i^c x_i t_i \quad (3.26)$$

A constante 'a' é definida na Figura 6.



Figura 6 - Constante “a” para a equação de contribuição de grupo + Peng-Robinson com translação de volume

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm} \cdot T + c_{nm} \cdot T^2}{T}\right)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \cdot \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \cdot \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \cdot \psi_{nm}} \right]$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad \theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_n Q_n \cdot X_n}$$

$$g^{ER} = R \cdot T \cdot \sum_i x_i \cdot \ln \gamma_i^R \quad X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} \cdot x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} \cdot x_j}$$

$$a(T) = b \cdot \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}(T)}{b_{ii}} + \frac{g^{ER}}{-0.53087}$$

Fonte: (SCHMID; GMEHLING, 2012)

Na Figura 6, o termo  $a_{ii}(T)$  é definido como:

$$a_{ii}(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \alpha(T) \quad (3.14)$$

$$\alpha(T) = [1 + M_i(1 - T_{R,i}) + N_i(1 - T_{R,i})(0,7 - T_{R,i})]^2 \quad (3.28)$$

A regra de mistura está baseada em propriedades residuais da energia livre de Gibbs em excesso e apenas é aplicada ao termo atrativo 'a'.

$$a = b \sum x_i \frac{a_{ii}}{b_{ii}} + \frac{g^{E,R}}{-0,53087} \quad (3.34)$$

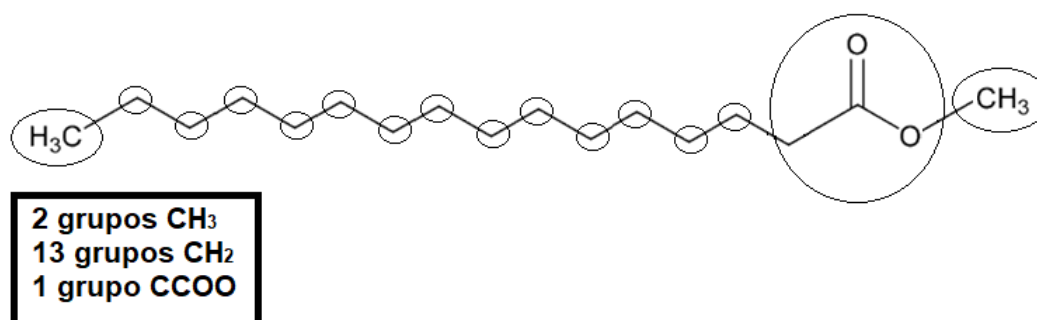
Onde a energia livre de Gibbs residual em excesso,  $g^{E,R}$ , é definida como:

$$g^{E,R} = RT \sum x_i \ln \gamma_i^R \quad (3.35)$$

Sendo  $\gamma_i^R$  obtido através de métodos de contribuição de grupos (SCHMID; GMEHLING, 2012; CHEN; FISCHER; GMEHLING, 2002).

No método de CG, cada grupo funcional dos compostos da mistura e as interações entre eles são avaliados, como é mostrado na Figura 7. A partir disso, com a concentração destes grupos no sistema, propriedades como o coeficiente de atividade ( $\gamma$ ), o coeficiente de fugacidade ( $\phi$ ), a energia livre de Gibbs e os parâmetros das equações de estado são determinados.

Figura 7 - Aplicação do método de CG em uma molécula de palmitato de metila



Fonte: Própria do autor

Os valores dos parâmetros de interação de grupos  $a_{nm}$ ,  $b_{nm}$  e  $c_{nm}$  são calculados a partir dos dados do equilíbrio líquido-vapor obtidos. O parâmetro  $\psi_{nm}$ , mostrado na Equação 3.36, mensura a interação de um grupo funcional 'n' e um grupo 'm' a uma determinada temperatura. No método de CG, também é necessário calcular o parâmetro  $\psi_{mn}$ , que mensura a interação reversa, ou seja, do grupo 'm' com o grupo 'n'.

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right) \quad (3.36)$$

Foram usados como base os valores de parâmetros publicados no trabalho de Schmid e Gmehling (2012), que utilizam método UNIFAC modificado. Durante as modelagens termodinâmicas dos sistemas retirados da literatura, observou-se que os sistemas contendo ésteres não geravam bons resultados, com erros de pressão chegando a 20,0%. Por causa disso, verificou-se a necessidade de calcular novos valores de parâmetros de interação de grupos. As interações do grupo éster (CCOO) com outros grupos funcionais foram as que tiveram seus valores mais alterados para melhorar os resultados da modelagem. Os valores dos parâmetros para as interações entre outros grupos permaneceram praticamente iguais aos publicados.

Esta determinação de novos valores para os parâmetros de interação de grupos foi feita variando-se os valores de  $\psi_{nm}$  e  $\psi_{mn}$  das interações dos grupos funcionais diversos sistemas binários da literatura que continham grupos funcionais em comum a várias temperaturas diferentes. A cada temperatura, foram obtidos valores de  $\psi_{nm}$  e  $\psi_{mn}$  ótimos para a interação em estudo, os quais geravam os menores valores de erro relativo de pressão e fração molar da fase vapor. Utilizando os valores encontrados em uma regressão em função das temperaturas analisadas, foram calculados os valores de  $a_{nm}$ ,  $b_{nm}$ ,  $c_{nm}$ ,  $a_{mn}$ ,  $b_{mn}$  e  $c_{mn}$  para aquela interação entre grupos.

Desta forma, os próprios sistemas binários retirados da literatura com grupos funcionais em comum serviram para ajustar os parâmetros de interação de grupos a fim de tornar a modelagem termodinâmica mais precisa. Estes novos valores de parâmetros de interação dos grupos que mais necessitavam de ajuste foram usados na modelagem do sistema binário metanol + palmitato de metila estudado neste trabalho.

### 3.4 Modelagem termodinâmica

A modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor dos dados experimentais obtidos e considerados termodinamicamente consistentes foi feita utilizando a abordagem gamma-phi ( $\gamma$ - $\phi$ ). Esse tipo de abordagem é utilizado quando a pressão a qual o sistema está submetido é baixa ou moderada (1,0 a 10,0 bar), sendo esta a faixa de pressão estudada nesta dissertação. Para a modelagem termodinâmica de sistemas binários da literatura a altas pressões, foi utilizada a abordagem phi-phi ( $\phi$ - $\phi$ ).

Para sistemas submetidos a condições isotérmicas, o método de cálculo usado foi o de Bolha P (conhecendo a temperatura e a fração molar de líquido, calcula-se a pressão e a fração molar de vapor). Para sistemas isobáricos, foi usado o método de Bolha T (conhecendo a pressão e a fração molar de líquido, calcula-se a temperatura e a fração molar de vapor). O programa computacional desenvolvido em MatLab com interfaces gráficas (Graphic User Interfaces, GUI) foi implementado para utilizar os dois métodos de cálculo.

#### 3.4.1 Abordagem Gamma-Phi ( $\gamma$ - $\phi$ )

A fugacidade do componente  $i$  na fase líquida é calculada em função de seu coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) e da fugacidade de referência:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (3.37)$$

A fugacidade do componente  $i$  na fase vapor é obtida através do coeficiente de fugacidade ( $\phi$ ) e da pressão de equilíbrio:

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P \quad (3.38)$$

Algumas simplificações são assumidas para os coeficientes de atividade e da fugacidade de referência:

- os coeficientes de atividade são independentes da pressão;
- o volume molar da fase líquida é independente da pressão e é igual ao volume do líquido saturado ( $V^{\text{sat}}$ ). Assim, aparece a correção de Poynting:

$$POY_i = \exp\left[\frac{v_i^{sat}}{RT}(P - P_i^{sat})\right] \quad (3.39)$$

E a fugacidade de referência do componente  $i$  pode ser expressa como:

$$f_i^0 = P_i^{sat} \phi_i^{sat} POY_i \quad (3.40)$$

Com estas substituições, o critério de equilíbrio é reescrito como:

$$y_i \phi_i^V P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} POY_i \quad (3.41)$$

Nesta abordagem, uma equação cúbica de estado, através do coeficiente de fugacidade da mistura ( $\phi$ ), é usada para prever o comportamento e as não-idealidades da fase vapor do sistema, enquanto um modelo de energia livre de Gibbs em excesso, através do coeficiente de atividade ( $\gamma$ ), é usado para determinar o comportamento da fase líquida. Esta é uma abordagem tradicional, que pode ser aplicada a uma ampla variedade de misturas e adequada para sistemas a pressões baixas ou moderadas, embora não seja aplicável a sistemas a pressões altas. Esta limitação deve-se aos modelos de energia livre de Gibbs em excesso, que são determinados a baixas pressões.

### 3.4.2 Abordagem Phi-Phi ( $\phi$ - $\phi$ )

Nesta abordagem, a fugacidade do componente  $i$  na fase líquida é dada em função do coeficiente de fugacidade ( $\phi$ ) da fase líquida e da pressão de equilíbrio:

$$f_i = \phi_i^L x_i P \quad (3.42)$$

A fugacidade do componente  $i$  na fase vapor é dada da mesma forma da abordagem gamma-phi.

Sendo a pressão igual para ambas as fases (equilíbrio mecânico), a igualdade de fugacidades do componente  $i$  é dada pela equação:

$$\hat{\phi}_i^V y_i = \hat{\phi}_i^L x_i \quad (3.43)$$

Nesta abordagem, usada a altas pressões, as equações de estado são usadas para prever o comportamento e as não-idealidades das fases líquida e vapor, através dos coeficientes de fugacidade ( $\phi$ ) do componente  $i$  de cada fase. Assim, para uma dada fase  $\beta$ , o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  é calculado pelas Equações 3.44, 3.45 e 3.46, as quais correspondem às equações cúbicas de estado PR, PR-TV e PR-TV-CG, respectivamente.

$$\ln(\hat{\phi}_i^\beta) = \frac{b_i}{b^\beta} (Z^\beta - 1) - \ln(Z^\beta - B^\beta) + \frac{A^\beta}{2\sqrt{2}B^\beta} \left( \frac{2(y_i a_{ii} + y_j a_{ij})}{a^\beta} - \frac{b_i}{b^\beta} \right) \ln \left( \frac{Z^\beta + (1 - \sqrt{2})B^\beta}{Z^\beta + (1 + \sqrt{2})B^\beta} \right) \quad (3.44)$$

$$\begin{aligned} \ln(\hat{\phi}_i^\beta) &= \frac{b_i}{b^\beta} (Z^\beta + T^\beta - 1) - \ln(Z^\beta + T^\beta - B^\beta) \\ &+ \frac{A^\beta}{2\sqrt{2}B^\beta} \left( \frac{2(y_i a_{ii} + y_j a_{ij})}{a^\beta} - \frac{b_i}{b^\beta} \right) \ln \left( \frac{Z^\beta + T^\beta + (1 - \sqrt{2})B^\beta}{Z^\beta + T^\beta + (1 + \sqrt{2})B^\beta} \right) \end{aligned} \quad (3.45)$$

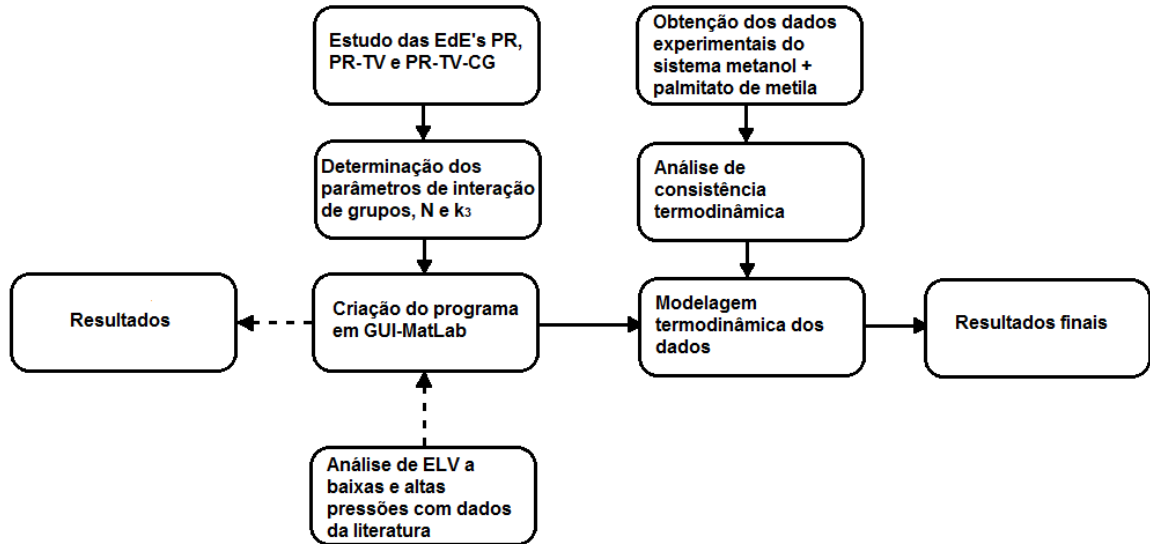
$$\begin{aligned} \ln(\hat{\phi}_i^\beta) &= (Z^\beta + T^\beta - 1) \left( \frac{2}{b^\beta} \left( y_i \left( \frac{b_i^{3/4} + b_{ij}^{3/4}}{2} \right)^{4/3} + y_j \left( \frac{b_i^{3/4} + b_{ij}^{3/4}}{2} \right)^{4/3} \right) - 1 \right) - \ln(Z^\beta + T^\beta - B^\beta) \\ &+ \frac{\frac{a_i}{b_i} + \frac{g^{E,R}}{2\sqrt{2}TR}}{2\sqrt{2}TR} \left( \frac{2(y_i a_{ii} + y_j a_{ij})}{a^\beta} - \frac{b_i}{b^\beta} \right) \ln \left( \frac{Z^\beta + T^\beta + (1 - \sqrt{2})B^\beta}{Z^\beta + T^\beta + (1 + \sqrt{2})B^\beta} \right) \end{aligned} \quad (3.46)$$

### 3.5 Estrutura da pesquisa

O roteiro da pesquisa realizada nesta dissertação é apresentado na Figura 8. Assim, a pesquisa começou com o estudo das equações cúbicas de estado e a coleta de dados experimentais da literatura com o objetivo de obter as propriedades críticas dos compostos envolvidos e calcular os parâmetros de componente puro das equações de estado simultaneamente com o desenvolvimento dos programas computacionais (fluido puro e sistemas binários) utilizando as ferramentas gráficas do MatLab (GUI). Uma vez testados os programas computacionais, os dados experimentais para o sistema metanol + palmitato de metila foram obtidos, os quais foram submetidos a um teste de consistência

termodinâmica e, por fim, foi feita a modelagem termodinâmica com os programas desenvolvidos.

Figura 8 - Esquema de pesquisa deste trabalho



Fonte: Própria do autor

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Validação do equipamento experimental

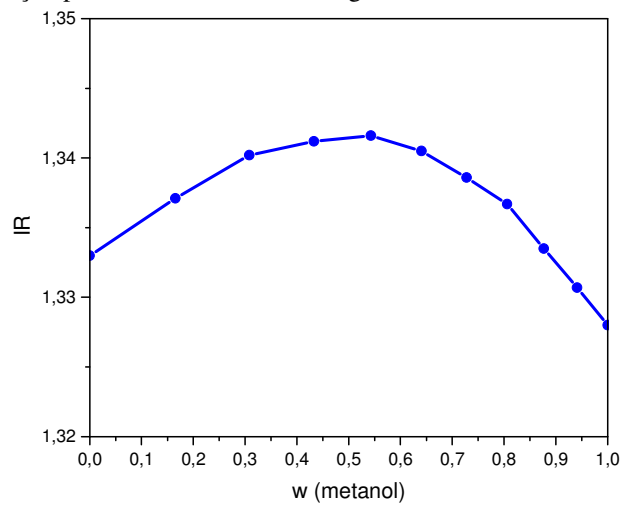
A validação da metodologia experimental empregada foi feita por meio da análise prévia do equilíbrio líquido-vapor de um sistema binário com componentes simples: metanol + água (P=1,0 bar). Posteriormente, foi feita a comparação com dados experimentais da literatura (NOVELLA; TARRASO, 1952; KOJIMA *et al.*, 1968). A curva de calibração deste sistema foi feita a 25°C (Figura 9) e a equação encontrada para esta curva é mostrada na equação 4.1. O fator  $R^2$  encontrado foi de 0,9889.

$$IR = -0,0450w_1^2 + 0,0409w + 1,3323 \quad (4.1)$$

Os dados experimentais do equilíbrio de fases líquido-vapor obtidos nesta validação são mostrados e comparados com os dados da literatura no diagrama da Figura 10. Este sistema foi escolhido para validar o equipamento devido ao baixo preço dos reagentes, além do fato destes serem bem comuns e fáceis de manipular. A curva de calibração deste sistema usando o índice de refração apresentou um comportamento parabólico. Desta forma, para um mesmo valor de IR, havia dois possíveis valores de fração mássica. Entretanto, devido ao conhecimento prévio da concentração dos reagentes nas soluções usadas no experimento, foi possível descobrir a região da parábola a qual fornecia o verdadeiro valor de fração mássica, que depois foi convertido em fração molar. Os dados obtidos nesta validação foram comparados com a curva de equilíbrio gerada pelos dados da literatura analisada, verificando a proximidade que os pontos obtidos ficaram das curvas de bolha e de orvalho. Na figura 10, foram usados os dados de apenas uma fonte de literatura para gerar um diagrama de fases mais limpo.

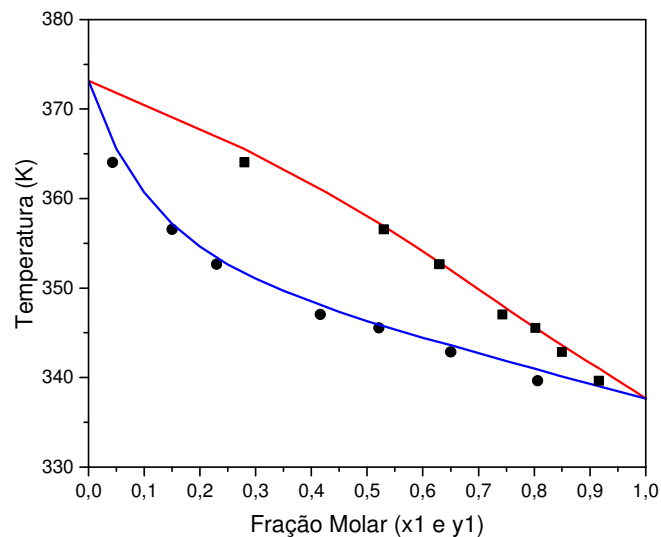


Figura 9 - Curva de calibração para o sistema metanol + água a 25°C



Fonte: Própria do autor.

Figura 10 - Diagrama T-x-y do sistema metanol(1) + água(2) a 1,0 bar para validação do equipamento



Fonte: Própria do autor.

Nota: Dados experimentais de Novella e Tarraso, 1952;

Curva experimental com os dados da referência: bolha- —, orvalho- —;

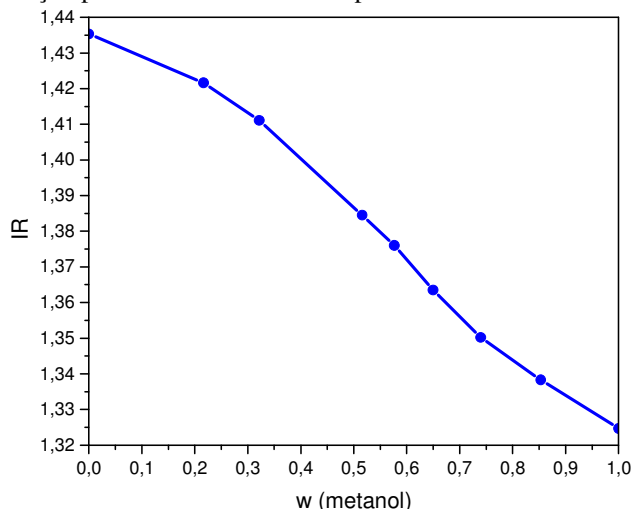
Pontos experimentais obtidos neste trabalho: bolha- ●, orvalho- ■.

#### 4.2 Dados experimentais para o sistema metanol + palmitato de metila

O procedimento experimental foi realizado para estudar o comportamento de fases líquido-vapor do sistema metanol + palmitato de metila à pressão de 1,0 bar. A curva de calibração do índice de refração em função da fração mássica de palmitato de metila na mistura foi feita a 35°C e é mostrada na Figura 11. Foi escolhida esta temperatura porque o

palmitato de metila é um sólido cristalino branco que se funde a aproximadamente 30°C. Desta forma, a curva de calibração foi feita com o éster totalmente líquido.

Figura 11 - Curva de calibração para o sistema metanol + palmitato de metila a 35°C



Fonte: Própria do autor.

A equação da curva de calibração neste sistema é mostrada na equação 4.2, com um fator  $R^2$  encontrado de 0,9890.

$$IR = -0,0220w_1^2 + 0,0970w + 1,4352 \quad (4.2)$$

Os dados experimentais obtidos de temperatura e fração molar das fases líquida e vapor do sistema estudado são apresentadas na Tabela 2. Lembrando que os dados experimentais foram obtidos em triplicata e que os resultados que aparecem na Tabela 2 representam as médias. A temperatura mostrada corresponde à da fase líquida do sistema. Na mesma tabela são apresentadas as composições do metanol em fração molar para ambas as fases no equilíbrio. Os valores dos índices de refração encontrados e a contagem de gotas no equilíbrio em cada ponto estão presentes no Apêndice A.

Durante o experimento, foi inserido palmitato de metila no estado sólido no ebulliômetro e metanol líquido, com quantidades calculadas para gerarem pontos específicos a partir dos cálculos do planejamento feito previamente. Nos primeiros pontos do sistema, havia uma quantidade muito superior de éster em relação à de metanol, devido à diferença de massa molar dos reagentes (metanol = 32,0 g/mol; palmitato de metila = 270,4 g/mol), de modo que, no primeiro ponto, foram usados 166,5 g de éster e 17,5 mL de metanol. Por causa da pouca quantidade de metanol, alguns cristais de éster não se fundiam

e se aglomeravam no tubo entre a célula de equilíbrio e o visor de vazão de condensado, o qual, sendo um local distante da fonte de calor, ficava relativamente frio e impedia o retorno do metanol da fase vapor para a fase líquida. Entretanto, como aumento da temperatura, alguns cristais derretiam e permitiam alguma passagem para o metanol. Nos pontos posteriores, próximo de  $x_1=0,3$ , este comportamento deixou de acontecer com o aumento da quantidade de metanol da amostra. A limpeza do equipamento foi cuidadosa, para impedir a qualquer resquício de éster líquido ou dissolvido que poderia se solidificar e entupir o equipamento ou influenciar nos dados de outros sistemas.

Tabela 2 - Composição das fases do sistema binário metanol (1) + palmitato de metila (2) (P=1,0 bar)

Ponto	T [K]	$x_1$	$y_1$
1	414,1	0,065	1,000
2	365,9	0,175	1,000
3	357,5	0,244	1,000
4	348,6	0,307	1,000
5	344,2	0,409	1,000
6	342,1	0,512	1,000
7	340,0	0,612	1,000
8	338,6	0,723	1,000
9	337,8	0,960	1,000

Fonte: Própria do autor

#### 4.3 Análise de consistência e modelagem termodinâmica dos dados experimentais do sistema metanol + palmitato de metila

Após a obtenção dos dados experimentais do sistema metanol + palmitato de metila a 1,0 bar, os dados experimentais foram submetidos ao teste de consistência L-W (WISNIAK, 1993) e modelagem termodinâmica.

Geralmente, o teste de consistência termodinâmica L-W é aplicado para verificar se o modelo termodinâmica empregado se ajusta dados experimentais de sistemas binários a pressões baixas. O teste é baseado no critério da equação de Gibbs-Duhem. Os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor são considerados termodinamicamente consistentes se eles obedecem esta equação. Se não, são considerados inconsistentes sob o ponto de vista da Termodinâmica. Nos diferentes testes de consistência termodinâmica, usualmente equações de estado são utilizadas e, no caso das equações cúbicas de estado,

precisam-se de propriedades críticas dos componentes envolvidos. As propriedades críticas do metanol e do palmitato de metila são mostradas na Tabela 3, sendo que as propriedades críticas deste éster foram calculadas pelo método proposto por Nannoolal, Rarey e Ramjugernath (2007), o qual gerou valores muito próximos aos apresentados na literatura (WALLEK *et al.*, 2013), com uma diferença relativa de 2,5%, e as do metanol foram obtidas do banco de dados do Design Institute for Physical Properties (DIPPR, 2000). Na Tabela 3 também são apresentados os parâmetros de componente puro da EdE PR-VT, N e  $K_3$ , os quais foram obtidos a partir da pressão de vapor e volume de líquido saturado. Os valores de pressão de vapor e de volume do palmitato de metila foram obtidos dos dados de Pratas *et al.* (2010) e do National Institute of Standards and Technology (NIST, 2017). Os resultados do teste de consistência são mostrados na Tabela 4, sendo este feito ponto a ponto e para o sistema inteiro.

Tabela 3 - Propriedades dos componentes do sistema analisado neste trabalho

Componente	Tc [K]	Pc [bar]	$\omega$	N	$k_3$
metanol	512,6	80,1	0,566	0,0322	-0,0443
palmitato de metila	759,0	13,1	0,804	0,3468	-0,3390

Fonte: Própria do autor

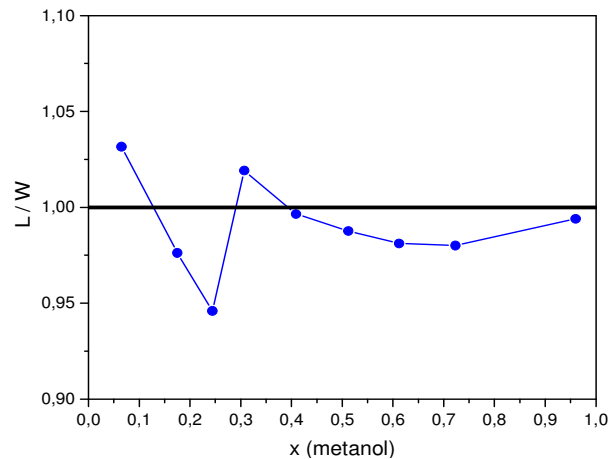
Tabela 4 - Teste de consistência termodinâmica dos dados experimentais obtidos

Ponto	L	W	D (%)	Avaliação
1	185,32	179,64	1,558	Consistente
2	184,65	189,14	1,201	Consistente
3	163,70	173,05	2,775	Consistente
4	183,45	180,00	0,948	Consistente
5	153,67	154,21	0,174	Consistente
6	125,64	127,21	0,620	Consistente
7	98,86	100,76	0,949	Consistente
8	69,90	71,32	1,007	Consistente
9	9,92	9,98	0,294	Consistente
Sistema inteiro	104,93	106,02	0,517	Consistente

Fonte: Própria do autor

O teste de consistência termodinâmica deste sistema binário pode ser observado na Figura 12, mostrando as diferenças relativas dos parâmetros L e W. Quanto mais próximo de 1 esta relação for, mais termodinamicamente consistente é o ponto experimental obtido.

Figura 12 - Teste de consistência termodinâmica L-W para o sistema metanol + palmitato de metila



Fonte: Própria do autor

Após a análise da consistência termodinâmica dos dados experimentais, eles foram usados nas modelagens termodinâmicas utilizando as equações PR, PR-TV e PR-TV-CG. Os resultados são mostrados na Tabela 5 e o diagrama de fases gerado é apresentado na Figura 13. A função objetivo usada é mostrada na Equação 4.3. Os parâmetros  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  se mostraram praticamente constantes durante toda a modelagem usando as equações de estado PR e PR-TV.

$$FO = \frac{1}{n} \left( \frac{|T_{exp} - T_{calc}|}{T_{exp}} + |y_{1,exp} - y_{1,calc}| \right) \quad (4.3)$$

Os erros relativos da temperatura e da fração molar da fase vapor foram calculados conforme as Equações 4.4 e 4.5, respectivamente.

$$\Delta T = \frac{|T_{exp} - T_{calc}|}{T_{exp}} \times 100 \quad (4.4)$$

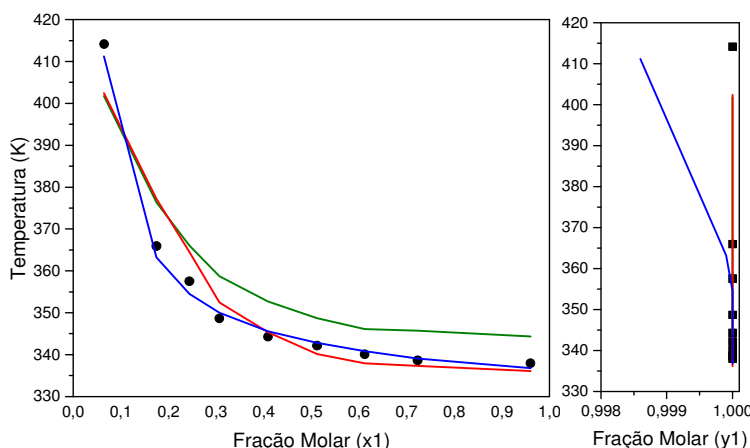
$$\Delta y_1 = \frac{|y_{1,exp} - y_{1,calc}|}{y_{1,exp}} \times 100 \quad (4.5)$$

Tabela 5 - Resultados (Bolha T) do sistema metanol + palmitato de metila a 1,0 bar

Sistema	EdE	$k_{ij}$	$l_{ij}$	$\Delta T$	$\Delta y_1$
metanol + palmitato de metila	PR	-0,055	-0,045	7,54	0,00
	PR-TV	-0,160	-0,091	3,76	0,00
	PR-TV-CG	----	----	0,44	0,02

Fonte: Própria do autor

Figura 13 - Diagrama T-x-y do sistema Metanol(1) + Palmitato de Metila(2) a 1,0 bar



Fonte: Própria do autor.

Nota: Bolha experimental: ●;  
 Orvalho experimental: ■;  
 PR: —;  
 PR-TV: —;  
 PR-TV-CG: —.

A partir dos resultados da modelagem termodinâmica, é possível observar que a equação PR-TV-CG consegue modelar com mais precisão o sistema metanol + palmitato de metila a 1,0 bar, com erros relativos pequenos, menores que 1,0%, mostrando a melhoria gerada pelos novos valores de parâmetros de interação de grupos calculados neste trabalho com os dados experimentais de sistemas da literatura. A equação PR-TV também consegue modelar bem, mas com um erro relativo maior. Em contrapartida, a equação PR realiza uma modelagem termodinâmica com um erro grande de temperatura (7,5%) quando comparado com as outras equações. Isso provavelmente se deve ao fato do palmitato de metila ser uma substância mais complexa, com o qual a equação PR, sem nenhum melhoramento, perde sua precisão. Todavia, quando se aplica a Translação de Volume e o método de Contribuição de Grupos, a equação PR torna-se muito mais eficiente.

#### 4.4 Modelagem termodinâmica de outros sistemas com componentes do biodiesel

A partir da análise de dados presentes na literatura, foram obtidos os valores de temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico para as substâncias presentes no biodiesel. Dentre os valores citados pelas várias fontes analisadas, foram escolhidos aqueles que eram mais coerentes (apresentando um aumento de  $T_c$  e uma diminuição de  $P_c$  com o aumento da cadeia graxa do éster) e que permitiam uma modelagem termodinâmica sem grandes erros. Estes valores são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades críticas dos componentes presentes no biodiesel

Componente	Tc [K]	Pc [bar]	$\omega$	Referências
tricaprilina	793,4	7,4	1,050	(CRUZ <i>et al.</i> , 2010)
trilaurina	869,8	4,9	1,370	(CRUZ <i>et al.</i> , 2010)
tripalmitina	923,4	3,7	1,630	(CRUZ <i>et al.</i> , 2010)
triestearina	945,2	3,3	1,730	(CRUZ <i>et al.</i> , 2010)
trioleína	954,1	3,6	1,686	(CRUZ <i>et al.</i> , 2010)
linoleato de etila	785,9	11,2	1,008	(COSTA <i>et al.</i> , 2012)
linoleato de metila	791,1	12,5	0,973	(WALLEK <i>et al.</i> , 2013)
oleato de etila	771,0	11,9	0,992	(COSTA <i>et al.</i> , 2012)
oleato de metila	764,0	12,8	1,049	(WALLEK <i>et al.</i> , 2013)
estearato de etila	775,8	11,2	0,961	(COSTA <i>et al.</i> , 2012)
estearato de metila	769,1	12,2	0,951	(WALLEK <i>et al.</i> , 2013)
palmitato de etila	766,4	12,4	0,935	(COSTA <i>et al.</i> , 2012)
miristato de etila	744,3	14,0	0,862	(COSTA <i>et al.</i> , 2012)
miristato de metila	740,0	14,3	0,736	(WALLEK <i>et al.</i> , 2013)
laurato de etila	719,1	16,0	0,787	(COSTA <i>et al.</i> , 2012)
laurato de metila	712,0	17,4	0,692	(WALLEK <i>et al.</i> , 2013)
caprato de etila	690,2	18,5	0,709	(PRATAS <i>et al.</i> , 2011)
caprato de metila	671,0	19,9	0,699	(NIST, 2017)
caprilato de etila	656,4	21,6	0,628	(PRATAS <i>et al.</i> , 2011)
caprilato de metila	655,0	24,1	0,492	(NIST, 2017)
caproato de etila	615,2	26,6	0,540	(PRATAS <i>et al.</i> , 2011)
glicerol	850,0	75,0	0,513	(DIPPR, 2000)
etanol	513,9	63,0	0,649	(DIPPR, 2000)
água	647,1	220,5	0,345	(DIPPR, 2000)
n-dodecano	658,0	182,0	0,576	(DIPPR, 2000)
n-tetradecano	693,0	157,0	0,643	(DIPPR, 2000)
dióxido de carbono	304,1	73,8	0,228	(DIPPR, 2000)

Fonte: Própria do autor

Com dados de pressão de saturação e de volume específico de líquido saturado, obtidos das referências citadas na Tabela 7, os valores dos parâmetros de componente puro ( $N$  e  $k_3$ ) da EdE PR-TV foram calculados. Esta determinação foi feita otimizando os valores de  $N$  e  $k_3$  de modo a gerarem os menores erros relativos de pressão e de volume específico durante a modelagem termodinâmica de cada uma das substâncias puras, de acordo com a função objetivo apresentada na Equação 4.6 e que podem ser vistos nas colunas de  $\Delta P$  e  $\Delta V$  da Tabela 7.

$$FO = \sum \left( \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} + \frac{|V_{exp} - V_{calc}|}{V_{exp}} \right) \quad (4.6)$$

Tabela 7 - Valores estimados para os parâmetros N e k3 dos componentes presentes do biodiesel

Componente	PR-TV				Referências
	N	k <sub>3</sub>	ΔP	ΔV	
tricaprilina	3,1500	-0,2062	6,61	2,73	(ULLMANN'S, 2017)
trilaurina	3,6511	-2,4155	5,59	5,14	(ULLMANN'S, 2017; GOODRUM; GELLER, 2002)
tripalmitina	5,8451	-2,8826	1,84	6,42	(ULLMANN'S, 2017; GOODRUM; GELLER, 2002)
triestearina	6,3987	-3,0225	2,91	9,58	(ULLMANN'S, 2017; GOODRUM; GELLER, 2002)
trioleína	6,6467	-3,2452	1,36	9,73	(DIPPR, 2000; ULLMANN'S, 2017)
linoleato de etila	-0,2543	-0,0098	0,00	0,44	(SILVA <i>et al.</i> , 2011; PRATAS <i>et al.</i> , 2011)
linoleato de metila	-0,3148	-0,1245	0,04	0,56	(PRATAS <i>et al.</i> , 2010; NIST, 2017)
oleato de etila	1,1753	0,0565	0,00	0,25	(SILVA <i>et al.</i> , 2011; PRATAS <i>et al.</i> , 2010)
oleato de metila	0,3432	0,3961	2,18	2,56	(PRATAS <i>et al.</i> , 2010; NIST, 2017)
estearato de etila	1,9262	0,0030	0,00	0,20	(SILVA <i>et al.</i> , 2011; PRATAS <i>et al.</i> , 2010)
estearato de metila	0,6697	-0,1364	0,15	0,34	(PRATAS <i>et al.</i> , 2010; NIST, 2017)
palmitato de etila	-0,1974	-0,1609	0,00	0,48	(SILVA <i>et al.</i> , 2011; PRATAS <i>et al.</i> , 2010)
miristato de etila	0,0431	-0,1892	0,00	0,51	(SILVA <i>et al.</i> , 2011; PRATAS <i>et al.</i> , 2010)
miristato de metila	0,2847	-0,2608	0,00	0,23	(PRATAS <i>et al.</i> , 2010; NIST, 2017)
laurato de etila	-0,0690	-0,2525	0,00	0,53	(SILVA <i>et al.</i> , 2011; PRATAS <i>et al.</i> , 2010)
laurato de metila	0,2968	-0,0764	0,64	1,67	(PRATAS <i>et al.</i> , 2010; NIST, 2017)
caprato de etila	0,0905	-0,1305	18,86	0,49	(PRATAS <i>et al.</i> , 2011)
caprato de metila	0,1684	-0,0246	0,35	1,26	(PRATAS <i>et al.</i> , 2011; NIST, 2017)
caprilato de etila	0,0718	0,0289	0,99	0,89	(PRATAS <i>et al.</i> , 2011)
caprilato de metila	0,2252	0,1902	0,00	0,22	(PRATAS <i>et al.</i> , 2011; NIST, 2017)
caproato de etila	0,1604	0,2531	0,04	0,55	(PRATAS <i>et al.</i> , 2011)
glicerol	0,6069	0,1826	0,13	0,50	(DIPPR, 2000)
metanol	0,0322	-0,0443	---	---	(TSAI; CHEN, 1998)
etanol	0,2076	0,0269	---	---	(TSAI; CHEN, 1998)
água	0,1156	0,0147	---	---	(TSAI; CHEN, 1998)
n-dodecano	0,2816	0,0826	---	---	(TSAI; CHEN, 1998)
n-tetradecano	0,2909	-0,0227	---	---	(TSAI; CHEN, 1998)
dióxido de carbono	0,1133	0,2900	---	---	(TSAI; CHEN, 1998)

Fonte: Própria do autor



Os parâmetros de interação de grupos para o modelo da CG foram calculados através de modelagens termodinâmicas com os dados experimentais dos sistemas binários isotérmicos da literatura que continham grupos funcionais em comum, sendo estes, assim, a base de dados usada. Estas modelagens foram feitas de modo a encontrar valores de parâmetros de grupo que minimizassem os erros de pressão e de fração molar da fase vapor dos sistemas, de acordo com a função objetivo da Equação 4.7. Os valores dos parâmetros de interação entre o grupo éster (CCOO) e outros grupos funcionais são mostrados na Tabela 8. Os valores calculados dos parâmetros de interação entre outros grupos funcionais também presentes nos sistemas analisados permaneceram praticamente iguais aos obtidos por Schmid e Gmehling (2012), com diferenças de até 15% dos valores publicados dos parâmetros. Os valores encontrados foram obtidos analisando sistemas binários isotérmicos da literatura com ésteres desde o caproato de etila (massa molar de 144,2 g/mol) até o palmitato de metila (massa molar de 270,4 g/mol), com dados de temperatura na faixa de 308,2 K até 543,0 K, os quais são apresentados na Tabela 9.

$$FO = \sum \left( \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} + \frac{|y_{exp} - y_{calc}|}{y_{exp}} \right) \quad (4.7)$$

Tabela 8 - Valores calculados dos parâmetros de interação de grupos

Grupo n	Grupo m	$a_{nm}$	$b_{nm}$	$c_{nm}$	$a_{mn}$	$b_{mn}$	$c_{mn}$
CH <sub>3</sub> OH	CCOO	-228,94	0,128	0	2277,48	-5,088	0
OH	CCOO	-1967,83	4,320	0	4072,24	-9,731	0
CO <sub>2</sub>	CCOO	1080,52	-3,557	0	5560,11	-14,197	0

Fonte: Própria do autor

Com estes parâmetros obtidos, a equação de PR-TV-CG foi testada na modelagem termodinâmica do ELV de alguns sistemas binários envolvendo compostos presentes no biodiesel. Os dados experimentais foram obtidos da literatura. As características físicas destes dados experimentais são apresentadas nas Tabelas 9 e 10. A Tabela 9 apresenta os dados de sistemas isotérmicos e a tabela 10 de sistemas isobáricos. Os sistemas binários isotérmicos analisados foram modelados em cada uma das diferentes temperaturas apresentadas por seus artigos de origem, mostradas na coluna de  $\Delta T$ . Da mesma forma, isso foi feito para os sistemas isobáricos quando os dados experimentais apresentavam mais de uma pressão de análise, cujos dados de pressões são mostrados na coluna  $\Delta P$ .

Foram escolhidos sistemas com compostos do biodiesel com os solventes usados na reação de transesterificação (metanol e etanol), dióxido de carbono, usado na síntese de biodiesel por meio supercrítico, e hidrocarbonetos que compõem o diesel derivado do petróleo (n-Dodecano e n-Tetradecano).

Tabela 9 - Características físicas dos conjuntos de sistemas binários isotérmicos contendo componentes do biodiesel

Sistema	NP	$\Delta T$ (K)	$\Delta P$ (bar)	$\Delta x_1$	$\Delta y_1$	Referências
Solvente + Triacilglicerol						
metanol + trioleína	16	473,0 - 503,0	28,6 - 54,9	0,82 - 0,98	0,9995 - 1,0000	(GLISIC <i>et al.</i> , 2007)
Éster + Hidrocarboneto						
caproato de etila + n-tetradecano	63	373,0 - 453,0	0,004 - 1,39	0,00 - 1,00	0,0000 - 1,0000	(BENZIANE <i>et al.</i> , 2013)
caprilato de etila + n-dodecano	63	373,0 - 453,0	0,020 - 0,48	0,00 - 1,00	0,0000 - 1,0000	(CHABANE <i>et al.</i> , 2017)
caprato de etila + n-tetradecano	63	373,0 - 453,0	0,004 - 1,68	0,00 - 1,00	0,0000 - 1,0000	(BENZIANE <i>et al.</i> , 2013)
laurato de etila + n-dodecano	63	373,0 - 453,0	0,001 - 0,39	0,00 - 1,00	0,0000 - 1,0000	(CHABANE <i>et al.</i> , 2017)
miristato de etila + n-tetradecano	63	373,0 - 453,0	0,004 - 1,36	0,00 - 1,00	0,0000 - 1,0000	(BENZIANE <i>et al.</i> , 2013)
Solvente + Éster						
etanol + miristato de etila	19	493,0 - 543,0	21,1 - 69,3	0,45 - 0,93	0,9858 - 0,9998	(SHIMOYAMA; ABETA; IWAI, 2008)
etanol + laurato de etila	22	493,0 - 543,0	22,3 - 70,9	0,44 - 0,94	0,9657 - 0,9996	(SHIMOYAMA; ABETA; IWAI, 2008)
metanol + laurato de metila	20	493,0 - 543,0	21,6 - 84,9	0,43 - 0,89	0,9800 - 0,9999	(SHIMOYAMA <i>et al.</i> , 2007)
metanol + miristato de metila	19	493,0 - 543,0	24,1 - 84,2	0,39 - 0,90	0,9910 - 0,9999	(SHIMOYAMA <i>et al.</i> , 2007)
metanol + palmitato de metila	18	493,0 - 543,0	18,6 - 88,1	0,29 - 0,89	0,9867 - 0,9981	(XU <i>et al.</i> , 2016)
CO <sub>2</sub> + caproato de etila	30	308,0 - 328,0	17,0 - 92,2	0,21 - 0,85	0,9987 - 0,9994	(HWU <i>et al.</i> , 2004)
CO <sub>2</sub> + caprilato de etila	31	308,0 - 328,0	17,0 - 92,2	0,21 - 0,89	0,9985 - 0,9997	(HWU <i>et al.</i> , 2004)
CO <sub>2</sub> + caprato de etila	30	308,0 - 328,0	17,0 - 92,2	0,21 - 0,84	0,9992 - 0,9998	(HWU <i>et al.</i> , 2004)
CO <sub>2</sub> + laurato de etila	25	308,0 - 328,0	14,8 - 101,0	0,20 - 0,79	0,9988 - 0,9999	(CHENG; TANG; CHEN, 2001)
Solvente + Glicerol						
etanol + glicerol	22	493,0 - 573,0	22,7 - 87,8	0,32 - 0,89	0,9310 - 0,9999	(SHIMOYAMA <i>et al.</i> , 2009)
metanol + glicerol	22	493,0 - 573,0	30,3 - 110,1	0,43 - 0,96	0,9630 - 0,9999	(SHIMOYAMA <i>et al.</i> , 2009)

Fonte: Própria do autor

Tabela 10 - Características físicas dos conjuntos de sistemas binários isobáricos contendo componentes do biodiesel

Sistema	NP	$\Delta P$ [bar]	$\Delta T$ [K]	$\Delta x_1$	$\Delta y_1$	Referências
Éster + Éster						
caprilato de metila + caprato de metila	39	0,02 - 0,10	424,4 - 356,5	0,00 - 1,00	0,0000 - 1,0000	(KE <i>et al.</i> , 2017)
caprato de metila + laurato de metila	39	0,02 - 0,06	444,3 - 389,1	0,00 - 1,00	0,0000 - 1,0000	(DING <i>et al.</i> , 2018)
laurato de metila + miristato de metila	20	0,04 - 0,13	486,9 - 435,0	0,19 - 0,89	0,5030 - 0,9530	(ROSE; SUPINA, 1961)
miristato de metila + palmitato de metila	39	0,005 - 0,015	459,0 - 412,0	0,00 - 1,00	0,0000 - 1,0000	(CHEN <i>et al.</i> , 2014)
miristato de etila + palmitato de etila	42	0,005 - 0,015	468,0 - 420,5	0,00 - 1,00	0,0000 - 1,0000	(TANG <i>et al.</i> , 2013)
palmitato de etila + estearato de etila	8	0,0533	520,6 - 502,3	0,00 - 1,00	0,0000 - 1,0000	(SILVA <i>et al.</i> , 2011)
palmitato de etila + oleato de etila	21	0,053 - 0,093	536,8 - 502,3	0,00 - 1,00	0,0000 - 1,0000	(SILVA <i>et al.</i> , 2011)
palmitato de etila + linoleato de etila	11	0,093	537,7 - 515,1	0,00 - 1,00	0,0000 - 1,0000	(SILVA <i>et al.</i> , 2011)
Solvente + Éster						
etanol + laurato de metila	17	1,01325	413,0 - 355,0	0,08 - 0,73	1,0000 - 1,0000	(OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2010)
etanol + miristato de metila	15	1,01325	420,9 - 355,8	0,07 - 0,65	1,0000 - 1,0000	(OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2010)
etanol + palmitato de etila	15	0,75	416,9 - 344,0	0,05 - 0,97	1,0000 - 1,0000	(COELHO <i>et al.</i> , 2011)
etanol + estearato de etila	12	0,92	418,8 - 348,9	0,06 - 0,98	1,0000 - 1,0000	(COELHO <i>et al.</i> , 2011)
etanol + oleato de metila	16	1,01325	388,5 - 354,2	0,17 - 0,79	1,0000 - 1,0000	(OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2010)
metanol + laurato de metila	15	1,01325	392,6 - 339,9	0,09 - 0,80	1,0000 - 1,0000	(OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2010)
metanol + miristato de metila	15	1,01325	398,4 - 339,5	0,09 - 0,82	1,0000 - 1,0000	(OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2010)
metanol + oleato de metila	15	1,01325	378,1 - 339,0	0,12 - 0,82	1,0000 - 1,0000	(OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2010)
Solvente + Glicerol						
etanol + glicerol	8	0,92	405,6 - 358,0	0,05 - 0,65	1,0000 - 1,0000	(COELHO <i>et al.</i> , 2011)
metanol + glicerol	22	0,32 - 0,45	311,0 - 533,4	0,00 - 1,00	0,0000 - 1,0000	(SOJANYA; SATYAVATHI; PRASAD, 2010)
água + glicerol	8	0,45	422,6 - 353,6	0,19 - 0,95	1,0000 - 1,0000	(COELHO <i>et al.</i> , 2011)

Fonte: Própria do autor

Utilizando as propriedades críticas, os parâmetros de componente puro da EdE PR-TV, N e  $k_3$  e os parâmetros de interação de grupos calculados neste trabalho (Tabelas 7 e 8), foram obtidos os resultados das modelagens termodinâmicas de ELV apresentados nas Tabelas 11, 12, 13 e 14. Nessas mesmas tabelas, são apresentados os valores dos parâmetros de interação binária  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  da regra de mistura de van der Waals tipo II (vdW2) em função dos termos A, B, A' e B', que mensuram a dependência da temperatura destes parâmetros, segundo as equações 4.8 e 4.9.

$$k_{ij} = A + \frac{B}{T} \quad (4.8)$$

$$l_{ij} = A' + \frac{B'}{T} \quad (4.9)$$

Os resultados em desvio de pressão e temperatura do método de CG também estão presentes nas tabelas. Todavia, sendo ele um modelo preditivo, tanto  $k_{ij}$  como  $l_{ij}$  são nulos, não sendo estes parâmetros, assim, apresentados como resultados para este método.

As funções objetivo utilizadas para os sistemas isotérmicos e isobáricos são dadas pelas equações 4.10 e 4.11, respectivamente.

$$FO = \frac{1}{n} \left( \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} + |y_{1,exp} - y_{1,calc}| \right) \quad (4.10)$$

$$FO = \frac{1}{n} \left( \frac{|T_{exp} - T_{calc}|}{T_{exp}} + |y_{1,exp} - y_{1,calc}| \right) \quad (4.11)$$

Sendo 'n' o número de pontos experimentais do sistema analisado.

Os erros relativos da pressão de bolha, fração molar na fase vapor e temperatura de bolha foram obtidos pelas Equações 4.12, 4.13 e 4.14, respectivamente.

$$\Delta P = \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} \times 100\% \quad (4.12)$$

$$\Delta y_1 = \frac{|y_{1,exp} - y_{1,calc}|}{y_{1,exp}} \times 100\% \quad (4.13)$$

$$\Delta T = \frac{|T_{exp} - T_{calc}|}{T_{exp}} \times 100\% \quad (4.14)$$

Tabela 11 - Resultados da modelagem termodinâmica (Bolha P) de sistemas contendo triacilgliceróis

Sistema	EdE	$k_{ij}$		$l_{ij}$		$\Delta P$	$\Delta y_1$
		A	B	A'	B'		
metanol + trioleína	PR	-2,760	1285,551	0,614	-206,322	28,94	0,03
	PR-TV	-3,118	1468,072	-0,175	150,775	17,33	0,06
	PR-TV-CG	----	----	----	----	9,01	0,03

Fonte: Própria do autor

Como pode ser visto na Tabela 11, a equação PR-TV gera resultados mais precisos e com menor erro relativo do que a equação PR para o sistema de solvente + triacilglicerol. Isso se deve à precisão da equação com translação de volume, que satisfaz o critério de isofugacidade com uma tolerância menor e, devido ao seu melhoramento, pode ser usada para substâncias mais complexas, como os triacilgliceróis, desde que os parâmetros N e  $k_3$  sejam bem determinados. Todavia, a PR-TV-CG, quando seus parâmetros de interação de grupos são bem determinados, é mais precisa do que ambos.

Na Tabela 12, é possível notar que os resultados da equação PR-TV continuam sendo mais precisos do que os da equação PR também para baixas pressões em misturas de ésteres e hidrocarbonetos. Nestes casos, tanto a PR-TV quanto a PR-TV-CG geram resultados bem semelhantes. Em alguns casos, no entanto, a convergência não pôde ser atingida. Estes casos se caracterizam pelo fato dos dois compostos da mistura terem pressões de saturação bem semelhantes à temperatura de análise, tornando a curva de equilíbrio mais estreita. Isso, em conjunto com as baixas pressões destes sistemas, fez com que tanto as EdE's PR e a PR-TV não conseguissem modelá-los corretamente, com a exceção da PR-TV-CG, a qual conseguiu modelá-los com razoável precisão.

Os resultados da modelagem termodinâmica dos sistemas contendo ésteres em solução com álcool são apresentados na Tabela 13. Nota-se novamente que a equação PR-TV gera resultados levemente mais precisos do que a equação PR. Nestes casos, a PR-TV-CG se mostra novamente mais precisa que ambos os modelos termodinâmicos, mas somente em alguns casos. Com ésteres pequenos, como o caproato, em solução com o dióxido de carbono, a PR-TV-CG perde precisão e as EdE's PR e PR-TV tornam-se mais precisas, com a PR, por vezes, gerando resultados mais precisos. Possivelmente isso se deve à falta de precisão das propriedades críticas e de saturação dos compostos utilizados, que prejudicam tanto o desempenho da equação de estado como na determinação dos parâmetros N e  $k_3$  das EdE's PR-TV e PR-TV-CG.

Tabela 12 - Resultados da modelagem termodinâmica (Bolha P) de sistemas de hidrocarbonetos e ésteres

Sistema	EdE	$k_{ij}$		$l_{ij}$		$\Delta P$	$\Delta y_1$
		A	B	A'	B'		
caproato de etila + n-tetradecano	PR	-0,747	377,910	0,767	367,023	16,14	2,93
	PR-TV	-0,533	232,507	-0,536	231,101	1,78	0,23
	PR-TV-CG	----	----	----	----	1,89	0,42
caprilato de etila + n-dodecano	PR	-0,308	115,506	-0,296	42,822	13,43	28,51
	PR-TV	-0,113	-4,212	-0,087	-42,141	4,01	5,30
	PR-TV-CG	----	----	----	----	4,15	5,81
caprato de etila + n-tetradecano	PR	-0,144	52,331	-0,271	36,298	16,77	32,11
	PR-TV	-0,191	31,940	-0,246	27,594	5,01	4,37
	PR-TV-CG	----	----	----	----	7,33	7,24
laurato de etila + n-dodecano	PR	A convergência não foi atingida				-----	
	PR-TV	-----				-----	
	PR-TV-CG	-----				2,65	5,83
miristato de etila + n-tetradecano	PR	A convergência não foi atingida				-----	
	PR-TV	-----				-----	
	PR-TV-CG	-----				6,12	10,93

Fonte: Própria do autor

Os ésteres etílicos, provenientes da reação de transesterificação com o etanol, são menos estudados do que os ésteres metílicos, provenientes do metanol, tendo, assim, poucas referências de dados sobre eles. Além disso, em sistemas próximos ao ponto crítico dos alcoóis e do CO<sub>2</sub>, a CG perde sua precisão, gerando resultados com erros relativos maiores que o normal (maiores do que 8,0%) e curvas de equilíbrio menos suaves, como pode ser vistos nas Figuras 14, 16, 17 e 18.

Como também pode ser observado, para os sistemas laurato de etila + n-dodecano e miristato de etila + n-tetradecano, a convergência durante a modelagem não foi alcançada com as equações PR e PR-TV. Isso pode ter acontecido devido à proximidade dos pontos de ebulição dos compostos, os quais possuem o mesmo número de átomos de carbono em suas cadeias graxas, ou ao método computacional empregado na modelagem das EdE's PR e PR-TV, necessitando de um ajuste mais fino nestes sistemas em específico.

Tabela 13 - Resultados da modelagem termodinâmica (Bolha P) de sistemas de ésteres com solvente (álcool ou CO<sub>2</sub>)

Sistema	EdE	k <sub>ij</sub>		l <sub>ij</sub>		ΔP	Δy <sub>1</sub>
		A	B	A'	B'		
etanol + laurato de etila	PR	0,763	-412,502	2,777	-1398,200	10,41	1,02
	PR-TV	1,465	-776,781	2,642	-1307,138	10,27	1,21
	PR-TV-CG	----	----	----	----	3,02	0,10
etanol + miristato de etila	PR	0,100	-69,640	1,988	-991,061	12,44	0,64
	PR-TV	0,794	-423,214	2,774	-1392,845	11,98	0,76
	PR-TV-CG	----	----	----	----	2,04	0,02
metanol + laurato de metila	PR	0,540	-246,436	2,739	-1339,271	10,29	1,34
	PR-TV	0,756	-353,572	2,958	-1446,410	9,29	1,58
	PR-TV-CG	----	----	----	----	4,07	0,10
metanol + miristato de metila	PR	0,413	-182,141	2,395	-1178,562	10,11	0,95
	PR-TV	0,751	-354,551	2,805	-1382,133	10,10	1,10
	PR-TV-CG	----	----	----	----	2,61	0,13
metanol + palmitato de metila	PR	0,752	-375,005	1,341	-680,353	8,20	0,19
	PR-TV	1,061	-530,350	1,693	-857,131	8,28	0,25
	PR-TV-CG	----	----	----	----	7,55	0,11
CO <sub>2</sub> + caproato de etila	PR	-0,751	227,521	-0,420	126,408	5,78	0,05
	PR-TV	0,420	126,404	-0,369	111,232	6,04	0,02
	PR-TV-CG	----	----	----	----	8,56	0,02
CO <sub>2</sub> + caprilato de etila	PR	-0,847	271,443	-0,332	104,407	5,92	0,03
	PR-TV	-0,614	198,360	-0,328	104,407	6,61	0,03
	PR-TV-CG	----	----	----	----	5,09	0,02
CO <sub>2</sub> + caprato de etila	PR	-0,789	261,009	-0,483	156,603	4,46	0,03
	PR-TV	-0,793	104,403	-0,028	10,441	5,28	0,01
	PR-TV-CG	----	----	----	----	5,50	0,02
CO <sub>2</sub> + laurato de etila	PR	-0,041	1,392	-0,032	10,110	1,76	0,02
	PR-TV	-0,094	50,561	-0,021	10,110	2,33	0,01
	PR-TV-CG	----	----	----	----	4,59	0,01

Fonte: Própria do autor

Este mesmo comportamento pode ser visto também em alguns resultados apresentados na Tabela 14, com os sistemas contendo alcoóis da reação de transesterificação e glicerol a altas pressões.



Tabela 14 - Resultados da modelagem termodinâmica (Bolha P) de sistemas contendo glicerol

Sistema	EdE	$k_{ij}$		$l_{ij}$		$\Delta P$	$\Delta y_1$
		A	B	A'	B'		
etanol + glicerol	PR	-0,652	257,925	0,072	-113,061	3,64	1,90
	PR-TV	-0,324	88,333	0,276	-229,650	3,97	2,34
	PR-TV-CG	----	----	----	----	10,73	0,35
metanol + glicerol	PR	-1,218	604,162	-0,662	-113,062	4,19	1,43
	PR-TV	1,034	512,305	-0,399	194,323	4,15	1,61
	PR-TV-CG	----	----	----	----	2,40	0,24

Fonte: Própria do autor

Nas Tabelas 15 e 16, são mostrados os resultados dos sistemas isobáricos a baixas pressões. Nestes casos, os valores de  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  para as EdEs PR e PR-TV ficaram praticamente constantes durante toda a modelagem termodinâmica de cada sistema, não variando tanto com a temperatura (na ordem de  $10^{-4}$ ). Isso se deve aos valores dos termos B e B' das equações de  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$ , os quais, durante a modelagem, adquiriam valores muito pequenos, de forma que ambos os parâmetros ficaram dependentes apenas de A e A'. Dessa forma, nas tabelas são mostrados os valores de  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  sem os termos A e B.

Nos sistemas isobáricos a baixas pressões contendo alcoóis, é possível observar que os erros relativos do método de CG são bem pequenos, sempre menores que 3,0%. Já os erros gerados pelas modelagens usando as EdEs PR e a PR-TV variam bastante, sendo, por vezes, tão precisos quanto os gerados pela equação PR-TV-CG ou consideravelmente grandes. Na maioria dos casos, a equação PR-TV, como esperado, é mais precisa do que o modelo PR. Todavia, a equação PR-TV-CG é mais precisa que ambas as EdEs, tanto nos sistemas com ésteres quanto nos sistemas com glicerol.

Nos sistemas binários entre ésteres, nota-se que o EdE PR-TV-CG gera os melhores resultados, tanto para os desvios da temperatura, os quais ficaram sempre menores do que 1,0%, quanto para os de  $y_1$  e tanto para ésteres de menor massa molar como para ésteres de maior massa molar com insaturações, como o linoleato, mostrando a melhoria na modelagem obtida através da determinação de novos valores de interação de grupos para o grupo éster (CCOO) com os dados da literatura. Já as EdEs PR e PR-TV, nestes casos, geram erros consideravelmente altos. Isso pode ser devido às baixas pressões dos sistemas e da semelhança entre as temperaturas de saturação dos compostos nas pressões de análise.

Tabela 15- Resultados da modelagem termodinâmica (Bolha T) de sistemas contendo alcoóis

Sistema	EdE	$k_{ij}$	$l_{ij}$	$\Delta T$	$\Delta y_1$
metanol + laurato de metila	PR	-0,044	-0,071	2,25	0,02
	PR-TV	-0,186	-0,167	1,22	0,03
	PR-TV-CG	----	----	0,25	0,07
metanol + miristato de metila	PR	-0,045	-0,049	4,22	0,02
	PR-TV	-0,202	-0,145	5,29	0,01
	PR-TV-CG	----	----	0,44	0,17
metanol + oleato de metila	PR	-0,017	-0,025	10,64	0,00
	PR-TV	-0,143	-0,100	9,27	0,00
	PR-TV-CG	----	----	0,67	0,00
etanol + laurato de metila	PR	0,000	-0,059	2,47	0,10
	PR-TV	-0,122	-0,134	2,81	0,24
	PR-TV-CG	----	----	0,30	0,23
etanol + miristato de metila	PR	-0,029	-0,062	3,69	0,01
	PR-TV	-0,131	-0,115	2,03	0,25
	PR-TV-CG	----	----	0,56	0,10
etanol + palmitato de etila	PR	0,030	0,025	5,54	0,01
	PR-TV	-0,201	-0,133	5,32	0,01
	PR-TV-CG	----	----	1,21	0,03
etanol + estearato de etila	PR	-0,172	-0,024	9,23	0,01
	PR-TV	-0,025	-0,020	7,86	0,01
	PR-TV-CG	----	----	1,29	0,01
etanol + oleato de metila	PR	0,012	-0,025	4,78	0,00
	PR-TV	-0,095	-0,115	3,86	0,00
	PR-TV-CG	----	----	0,21	0,00
etanol + glicerol	PR	0,091	0,082	5,24	0,11
	PR-TV	0,015	0,093	4,56	0,19
	PR-TV-CG	----	----	1,43	0,09
metanol + glicerol	PR	0,085	0,055	3,68	0,00
	PR-TV	-0,021	-0,014	1,64	0,00
	PR-TV-CG	----	----	0,89	0,02
água + glicerol	PR	0,221	0,254	3,18	0,01
	PR-TV	-0,023	-0,010	2,54	0,05
	PR-TV-CG	----	----	1,22	0,14

Fonte: Própria do autor

Tabela 16 - Resultados da modelagem termodinâmica (Bolha T) de sistemas de éster+ éster

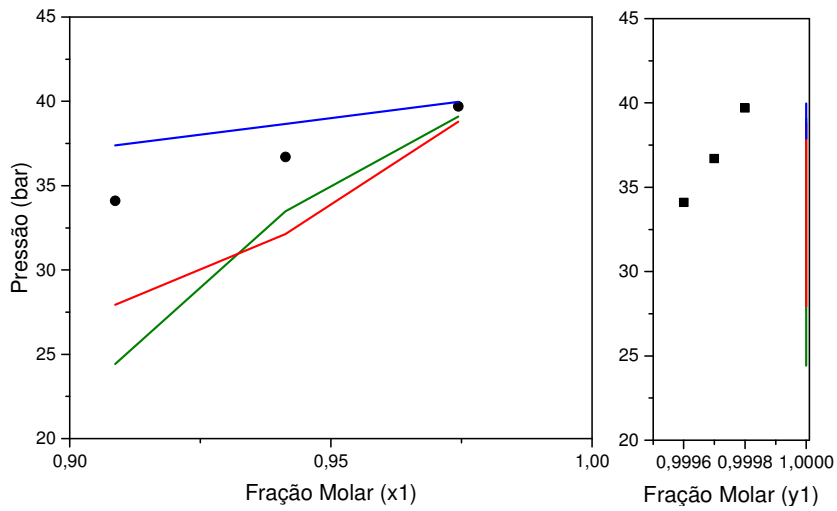
Sistema	EdE	$k_{ij}$	$l_{ij}$	$\Delta T$	$\Delta y_1$
caprilato de metila + caprato de metila	PR	-0,071	-0,188	13,149	7,134
	PR-TV	0,045	0,010	9,365	3,999
	PR-TV-CG	----	----	0,592	4,509
caprato de metila + laurato de metila	PR	0,003	-0,102	5,143	9,453
	PR-TV	0,104	0,095	1,064	0,886
	PR-TV-CG	----	----	0,346	5,378
laurato de metila + miristato de metila	PR	0,203	0,161	3,071	9,846
	PR-TV	0,009	0,010	0,464	6,921
	PR-TV-CG	----	----	0,035	4,260
miristato de metila + palmitato de metila	PR	-0,021	-0,099	3,071	9,846
	PR-TV	-0,151	-0,156	0,464	6,921
	PR-TV-CG	----	----	0,035	4,260
miristato de etila + palmitato de etila	PR	-0,072	-0,195	11,704	11,669
	PR-TV	-0,165	-0,153	10,275	9,330
	PR-TV-CG	----	----	0,037	1,323
palmitato de etila + estearato de etila	PR	0,250	0,195	1,674	5,797
	PR-TV	0,032	0,015	0,907	2,738
	PR-TV-CG	----	----	0,393	8,060
palmitato de etila + oleato de etila	PR	0,045	-0,194	15,738	7,142
	PR-TV	-0,089	-0,124	9,512	4,260
	PR-TV-CG	----	----	0,521	7,538
palmitato de etila + linoleato de etila	PR	-0,053	-0,198	9,335	9,867
	PR-TV	0,001	-0,040	7,508	9,708
	PR-TV-CG	----	----	0,992	8,919

Fonte: Própria do autor

No uso da equação com translação de volume (PR-TV), ressalta-se que os erros da pressão, da temperatura e da fração molar na fase vapor podem ficar ainda menores se as propriedades críticas e os valores de pressão de vapor dos ésteres forem melhor determinados, o que, nos cálculos dos parâmetros  $N$  e  $k_3$ , gerariam valores mais confiáveis. Todavia, como muitas das substâncias estudadas são de difícil mensuração para a obtenção destas propriedades, principalmente a temperatura elevada, os valores destas dificilmente terão tamanha precisão (menores do que 5,0%).

Os resultados das modelagens termodinâmicas de alguns sistemas binários podem ser vistos nos diagramas de fase das Figuras 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 e 22.

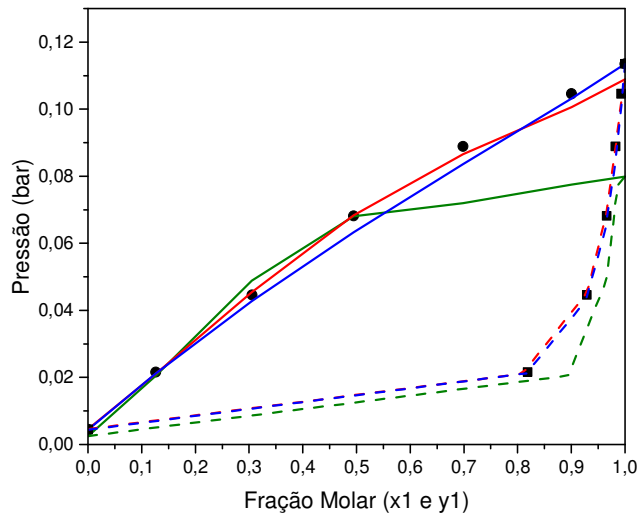
Figura 14 -Diagrama P-x-y do sistema Metanol (1) + Trioléina (2) a 473 K



Fonte: Própria do autor.

Nota: Dados experimentais (GLISIC *et al.*, 2007): Bolha - ●; Orvalho - ■;  
 Modelagem termodinâmica - PR: —;  
 PR-TV: - -;  
 PR-TV-CG: - -.

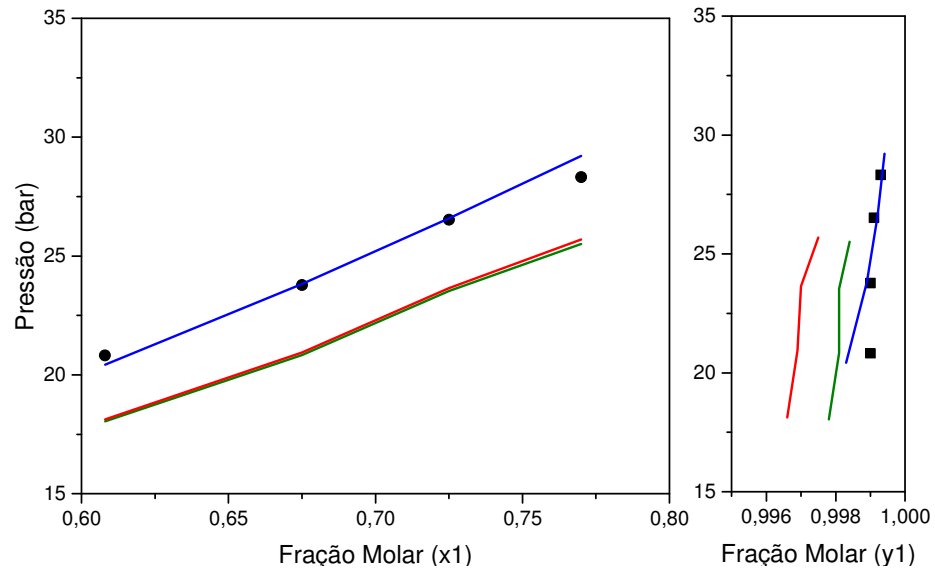
Figura 15 - Diagrama P-x-y do sistema Caprato de Etila(1) + Tetradecano(2) a 373 K



Fonte: Própria do autor.

Nota: Dados Experimentais (BENZIANE *et al.*, 2013) - Bolha: ●; Orvalho: ■;  
 Modelagem Termodinâmica - Bolha PR: —;  
 Bolha PR-TV: —;  
 Bolha PR-TV-CG: —;  
 Orvalho PR: - -;  
 Orvalho PR-TV: - -;  
 Orvalho PR-TV-CG: - -.

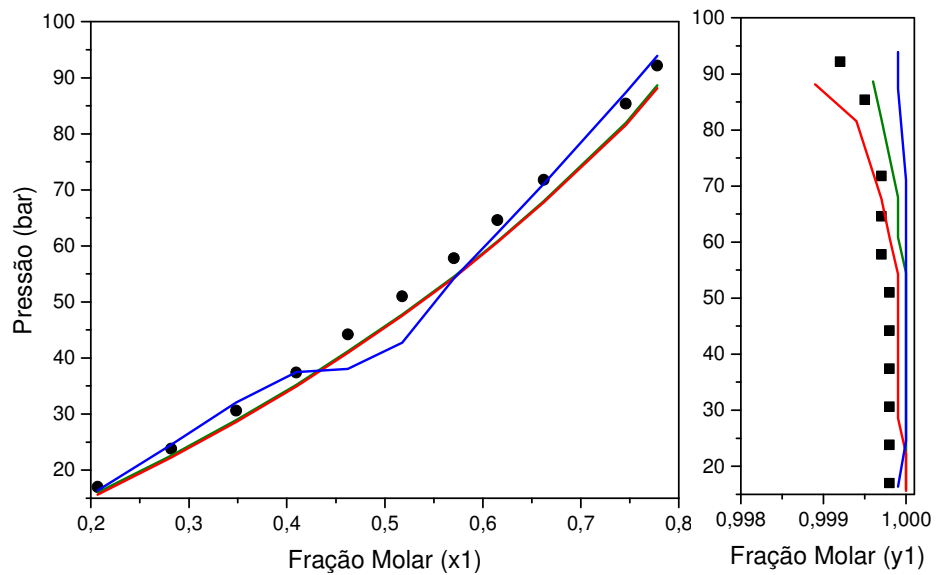
Figura 16 - Diagrama P-x-y do sistema Etanol (1) + Miristato de Etila (2) a 493 K



Fonte: Própria do autor.

Nota: Dados experimentais (SHIMOYAMA *et al.*, 2007) - Bolha: ●; Orvalho: ■;  
 Modelagem Termodinâmica - PR: —;  
 PR-TV: —;  
 PR-TV-CG: —.

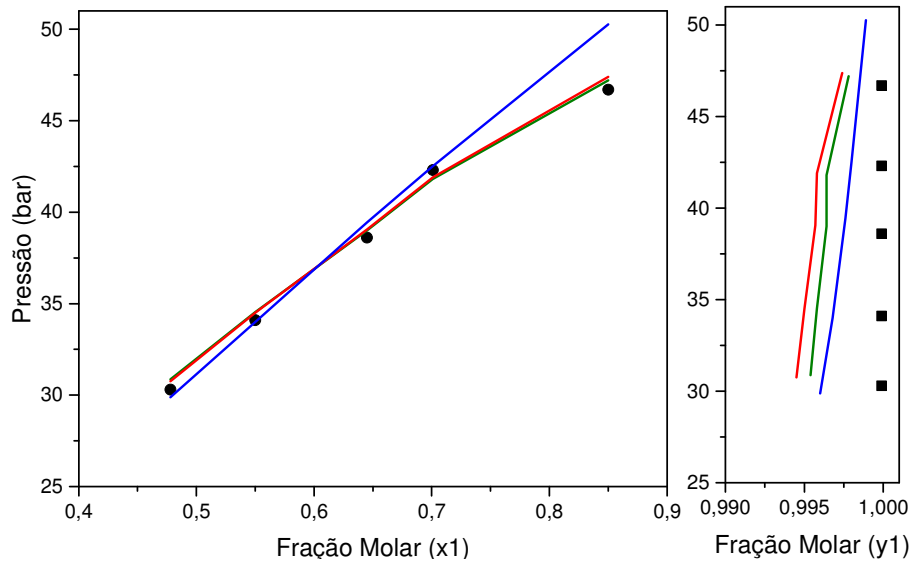
Figura 17 - Diagrama P-x-y do sistema CO<sub>2</sub> (1) + Caprato de Etila (2) a 328 K



Fonte: Própria do autor.

Nota: Dados Experimentais (HWU *et al.*, 2004) - Bolha: ●; Orvalho: ■;  
 Modelagem Termodinâmica - PR: —;  
 PR-TV: —;  
 PR-TV-CG: —.

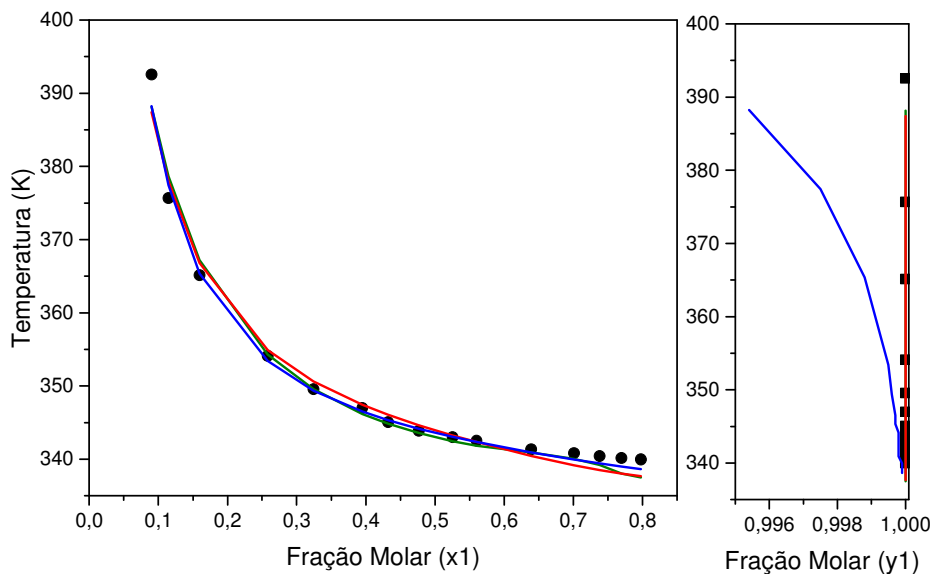
Figura 18- Diagrama P-x-y do sistema Metanol (1) + Glicerol (2) a 493 K



Fonte: Própria do autor.

Nota: Dados experimentais (SHIMOYAMA *et al.*, 2009) - Bolha: ●; Orvalho: ■;  
 Modelagem Termodinâmica - PR: —;  
 PR-TV: —;  
 PR-TV-CG: —.

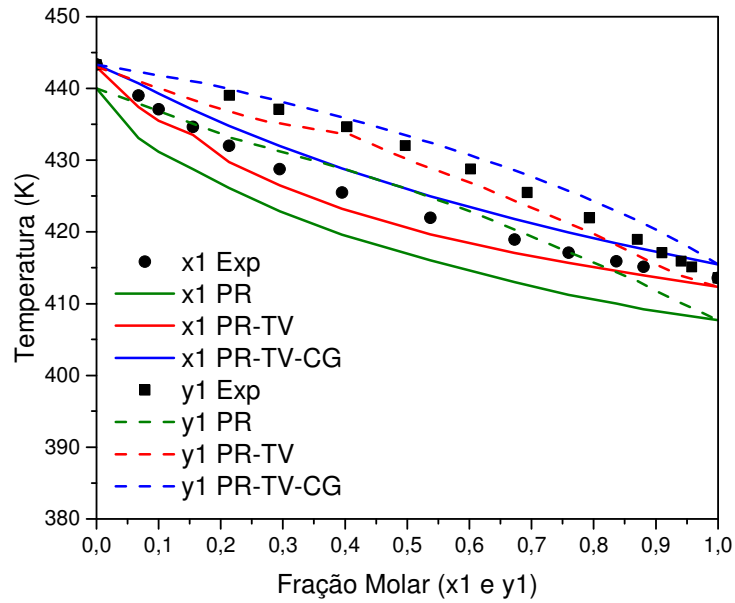
Figura 19 - Diagrama T-x-y do sistema Metanol + Laurato de Metila a 1,0 bar



Fonte: Própria do autor.

Nota: Dados experimentais (OLIVEIRA *et al.*, 2010) - Bolha: ●; Orvalho: ■;  
 Modelagem termodinâmica - PR: —;  
 PR-TV: —;  
 PR-TV-CG: —.

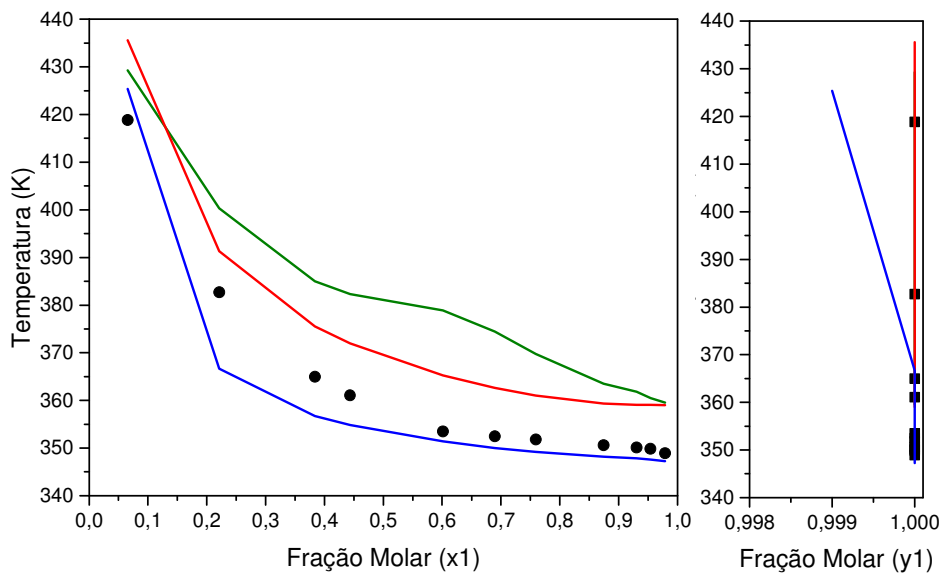
Figura 20 - Diagrama T-x-y do sistema Caprato de Metila (1) + Laurato de Metila (2) a 0,06 bar



Fonte: Própria do autor.

Nota: Dados experimentais (DING *et al.*, 2018) - Bolha: ●; Orvalho: ■;  
 Modelagem Termodinâmica - Bolha PR: —;  
 Bolha PR-TV: —;  
 Bolha PR-TV-CG: —;  
 Orvalho PR: —;  
 Orvalho PR-TV: —;  
 Orvalho PR-TV-CG: —.

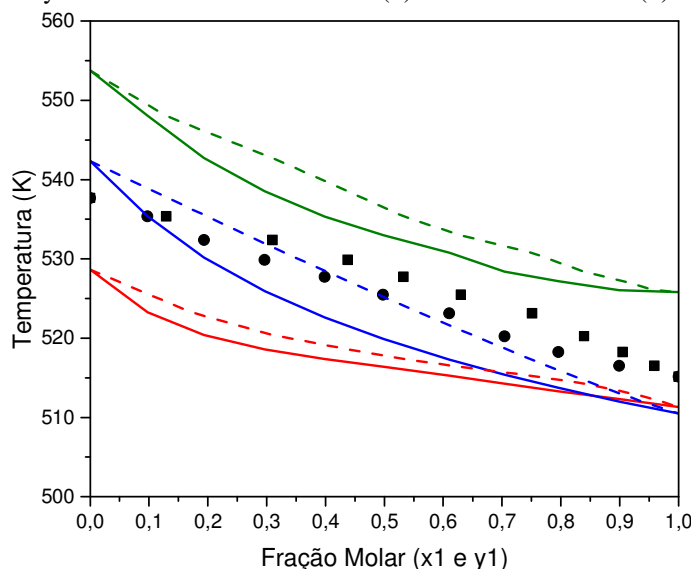
Figura 21 - Diagrama T-x-y do sistema Etanol (1) + Estearato de Etila (2) a 0,92 bar



Fonte: Própria do autor.

Nota: Dados experimentais (COELHO *et al.*, 2011) - Bolha: ●; Orvalho: ■;  
 Modelagem termodinâmica - PR: —;  
 PR-TV: —;  
 PR-TV-CG: —.

Figura 22 - Diagrama T-x-y do sistema Palmitato de Etila (1) + Linoleato de Etila (2) a 0,093 bar



Fonte: Própria do autor.

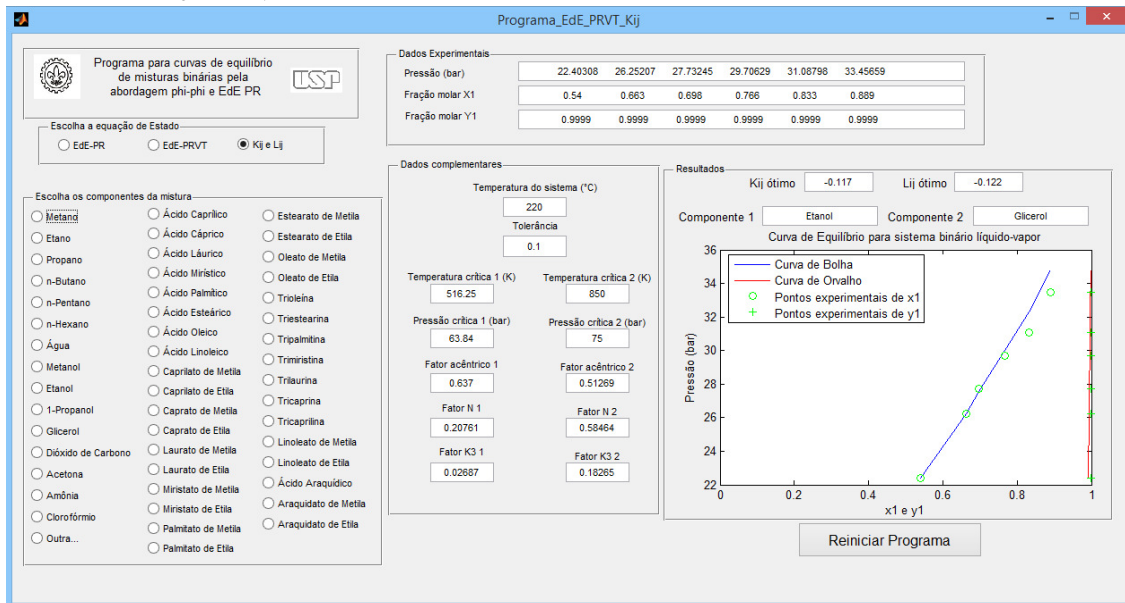
Nota: Dados experimentais (SILVA *et al.*, 2011) - Bolha: ●; Orvalho: ■;  
 Modelagem Termodinâmica - Bolha PR: — ;  
 Bolha PR-TV: — ;  
 Bolha PR-TV-CG: — ;  
 Orvalho PR: - - - ;  
 Orvalho PR-TV: - - - ;  
 Orvalho PR-TV-CG: - - - .

Como é possível observar nos diagramas de fase gerados das figuras 14 a 22, a equação PR-TV-CG gera os resultados que melhor se ajustam aos pontos experimentais, sendo seguida, em termos de precisão, pela PR-TV e PR. Isso mostra o quanto a aplicação do método de CG aumenta a precisão da EdE PR para a modelagem de sistemas com substâncias complexas como os ésteres do biodiesel.

Os diagramas de fases apresentados nas figuras anteriores foram feitos utilizando os dados experimentais da literatura e os resultados obtidos da modelagem termodinâmica utilizando as equações de estado PR, PR-TV e PR-TV-CG com interfaces gráficas (Graphical User Interface) do MatLab (GUI-MatLab). Na Figura 23, é mostrada a interface para a modelagem termodinâmica de sistemas binários utilizando as equações PR e PR-TV. Na Figura 24, é mostrada a interface para a modelagem termodinâmica usando a equação PR-TV-CG.

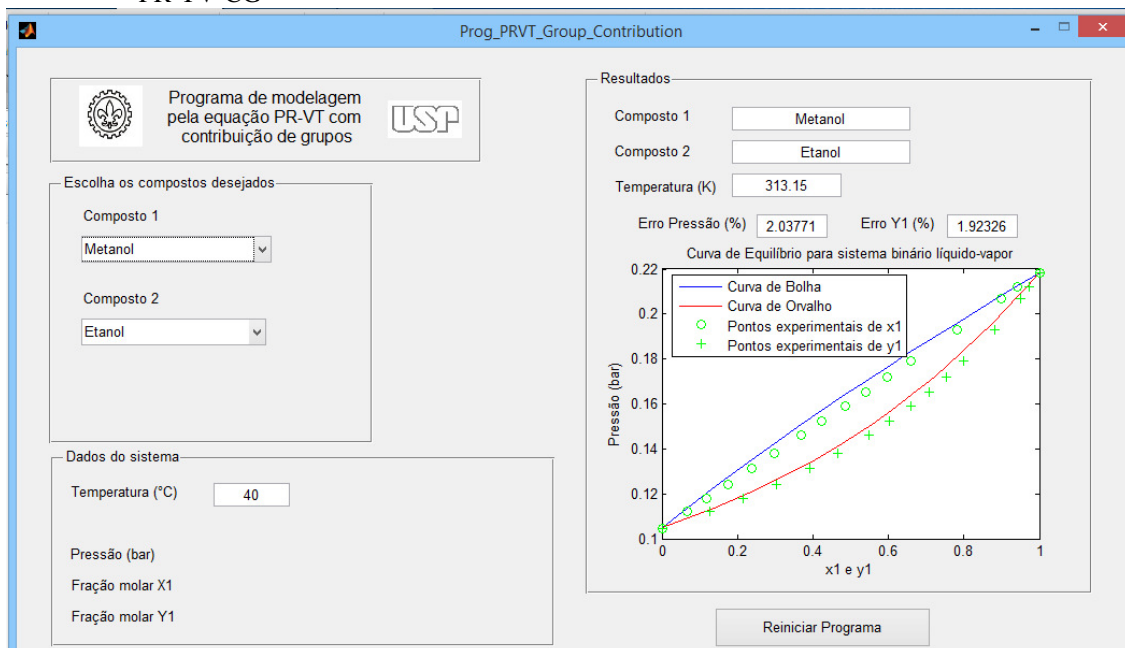


Figura 23 - Interface gráfica em GUI-MatLab para modelagem termodinâmica usando as equações de estado PR e PR-TV



Fonte: Própria do autor.

Figura 24 - Interface gráfica em GUI-MatLab para modelagem termodinâmica usando a equação de estado PR-TV-CG



Fonte: Própria do autor.

## 5 CONCLUSÕES

- a) Os dados experimentais do ELV do sistema metanol + palmitato de metila a 1,0 bar obtidos nesta dissertação mostraram ser consistentes termodinamicamente e sua modelagem termodinâmica com o método de CG e com a EdE PR-TV mostrou-se precisa. Entretanto, a EdE PR, sendo mais simples, não modelou bem este sistema;
- b) O equipamento experimental composto pelo ebuliômetro de Othmer modificado montado neste trabalho possui fácil manuseio e montagem, gerando resultados termodinamicamente consistentes de sistemas contendo compostos complexos como o palmitato de metila;
- c) O uso da refratometria provou ser uma ótima ferramenta para determinar das frações molares experimentais em sistemas com componentes do biodiesel e solventes alcoólicos;
- d)  $N$  e  $k_3$ , quando bem determinados, melhoram muito a precisão da equação PR-TV, principalmente para compostos mais complexos como triacilgliceróis;
- e) O método de CG na equação PR-TV prediz o comportamento do equilíbrio de fases de maneira mais eficiente que a equação PR-TV para substâncias simples e complexas, desde o glicerol até ésteres de cadeia longa, em baixas e altas pressões;
- f) Para melhorar os resultados gerados pela EdE PR-TV-CG na modelagem termodinâmica de sistemas binários através da contribuição de grupos funcionais, os parâmetros de interação de grupos  $a_{nm}$ ,  $b_{nm}$  e  $c_{nm}$  precisam ser bem determinados. Após o cálculo de valores mais precisos destes parâmetros de interação de grupos, a precisão da modelagem do método de CG para ésteres melhorou consideravelmente;
- g) Dos resultados obtidos da modelagem termodinâmica dos diversos sistemas binários estudados envolvendo substâncias de alta massa molar e de estrutura química complexa (componentes presentes no biodiesel), pode-se concluir que a equação PR-TV é mais eficiente do que a equação PR em termos de desvios de pressão e fração molar na fase vapor. Porém, quando é adicionado o método de CG à EdE PR-TV, os resultados tornam-se mais precisos e confiáveis;
- h) Com as interfaces gráficas, o usuário é capaz de selecionar as substâncias e os dados que ele deseja modelar de forma rápida e fácil. As interfaces em GUI-MatLab desenvolvidas neste trabalho ajudam o usuário a obter resultados práticos na modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor de propriedades de substâncias puras e misturas, apresentando os resultados em diagramas de fases e tornando este processo mais interativo.

## **TRABALHOS FUTUROS**

- a) implementação de um sistema de controle automático do equipamento experimental utilizado nesta dissertação;
- b) estudo experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor de outros sistemas binários com componentes do biodiesel a baixas pressões;
- c) síntese de biodiesel utilizando líquidos iônicos;
- d) estudo experimental e modelagem termodinâmica do comportamento de fases de sistemas envolvendo componentes do biodiesel e líquidos iônicos;
- e) extração de biocombustíveis de soluções aquosas utilizando líquidos iônicos.

## REFERÊNCIAS

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

AHLERS, J., GMEHLING, J. Development of an Universal Group Contribution Equation of State I. Prediction of Liquid Densities for Pure Compounds with a Volume Translated Peng-Robinson Equation of State. **Fluid Phase Equilibri.**, v. 191, p. 177-188, 2001.

ANTOLÍN, G.; TINAUT, F. V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑO, V.; PÉREZ C.; RAMÍREZ, A. I. Optimization of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, p. 83, n.2, p. 111-114, 2002.

BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. **Biodiesel Science and Technology - From soil to oil**. Boca Raton: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2010.

BATENI, H.; SARAEIAN, A.; ABLE, C. A comprehensive review on biodiesel purification and upgrading. **Biofuel Research Journal**, v. 15, p. 668-690, 2017.

BENZIANE, M.; KHIMECHE, K.; MOKBEL, I.; DAHMANI, A.; JOSÉ, J. Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of n-Tetradecane + Ethyl Hexanoate, Ethyl Decanoate, and Ethyl Tetradecanoate. **J. Chem. Eng. Data**, v. 58, p. 492-498, 2013.

BIODIESELBR. **Biodiesel no Brasil**. 2006. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>. Acesso em: 30 dez. 2017.

BRIGGS, M. **Widescale Biodiesel Production from Algae**. UNH Biodiesel Group (University of New Hampshire). 2004. Disponível em: <http://www.resilience.org/stories/2004-10-03/widescale-biodiesel-production-algae>. Acesso em: 08 fev. 2016.

CHABANE, S.; BENZIANE, M.; KHIMECHE, K.; DIDAOU, S.; MOKBEL, I.; TRACHE, D.; JOSÉ, J.; YAGOUBI, N. Phase equilibrium measurements and thermodynamic modeling of binary mixtures containing a diesel compound n-dodecane + biodiesel compounds: Ethyl dodecanoate and ethyl octanoate. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 113, p. 107-115, 2017.

CHEN, J.; FISCHER, K.; GMEHLING J. Modification of PSRK mixing rules and results for vapor-liquid equilibria, enthalpy of mixing and activity coefficients at infinite dilution. **Fluid Phase Equilibri.**, v. 200, p. 411-429, 2002.

CHEN, R.; DING, H.; LIU, M.; QI, J.; ZHOU, H.; CHEN, N. Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary system of methyl myristate + methyl palmitate at 0.5, 1.0 and 1.4 kPa. **Fluid Phase Equilibri.**, v. 382, p. 133-138, 2014.

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

COELHO, R.; DOS SANTOS, P. G.; MAFRA, M. R.; FILHO, L. C.; CORAZZA, M. L. (Vapor + liquid) equilibrium for the binary systems {water + glycerol} and {ethanol + glycerol, ethyl stearate. and ethyl palmitate} at low pressures. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 43, p. 1870-1876, 2011.

COSTA, M. C.; BOROS, L. A. D.; BATISTA, M. L. S.; COUTINHO, J. A. P.; KRÄHENBÜHL, M. A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase diagrams of mixtures of ethyl palmitate with fatty acid ethyl esters. **Fuel**, v. 91, p. 177-181, 2012.

CRUZ, M. S.; ACA, G. A.; DAZA, O. S.; ARENAS, T. L. Predicting critical properties, density and viscosity of fatty acids, triacylglycerides and methyl esters by group contribution methods. In: 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 28, 2010, Ischia. **Minutes**. Ischia: ESCAPE, 2010, p. 1763.

DING, H.; KE, W.; ZHAO, D.; WANG, L.; GAO, Y.; LIU, S. Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary system of methyl caprate + methyl laurate at 2, 4 and 6 kPa. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 116, p. 241-247, 2018.

DIPPR Information and Data Evaluation Manager. Version 1.2.0, 2000.

FALCÃO, P.W. C. **Produção de Biodiesel em meio supercrítico**. 2011. 305 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Instituto "Alberto Luiz Coimbra", Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

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

GERLS, R.; DOS SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para aulas práticas de Química Orgânica. **Química Nova**, v. 30, p. 1369-1373, 2007.

GUEVARA, A. J. H.; SILVA, O. R.; HASEGAWA, H. L.; VENANZI, D. Evaluation of sustainability of Brazilian ethanol production: A model in systems dynamics. **Brazilian Business Review**, v. 14, p. 436-447, 2016.

GLISIC, S.; OSCAR, M.; ALEKSANDAR, O.; SKALA, D. Vapor-liquid equilibria of triglycerides-methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, p. 13-27, 2007.

GMEHLING, J.; KOLBE, B.; KLEIBER, M.; RAREY, J. **Chemical Thermodynamics for Process Simulation**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2012.

GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, p. 178-193, 1993.

GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P. Rapid Thermogravimetric measurements of boiling points and vapor pressure of saturated medium- and long-chain triglycerides. **Bioresource Technology**, v. 84, p. 75-80, 2002.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains. **Fluid Phase Equilibri.**, v. 168, p. 183-199, 2000.

HAJJABI, M.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; GHANAVATI, H. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Resources**, v. 72, p. 445-464, 2017.

HEMPTINNE, J. C. **Select Thermodynamic Models for Process Simulation - A practical guide using a three steps methodology**. Paris: Editorial TECHNIP, 2012.

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

HWU, W. H.; CHENG, J. S.; CHENG, K. W.; CHEN, Y. P. Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide with ethyl caproate, ethyl caprylate and ethyl caprate at elevated pressures. **J. Supercrit. Fluids**, v. 28, p. 1-9, 2004.

IONLAB. **AR1000C-S**. 2018. Disponível em: <http://www.ionlab.com.br/site/produtos-interna.php?produto=415>. Acesso em: 31 out. 2018.

JAUBERT, J. N.; MUTELET, F. VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent  $k_{ij}$  calculated through a group contribution method. **Fluid Phase Equilibri.**, v. 224, p. 285-304, 2004.

KE, W.; DING, H.; GAO, Y.; LIU, S.; XING, Z.; GUI, J.; LIU, D. Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary system of methyl caprylate + methyl caprate at 2, 6 and 10 kPa. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 106, p. 145-152, 2017.

KNOTHE, G.; VON GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Editora Blücher, 2006.

KOJIMA, K.; TOCHIGI, K.; SEKI, H.; WATASE, K. Determination of the vapor-liquid equilibrium from boiling point curve. **Kagaku Kogaku**, v. 32, p. 149-153, 1968.

MICHELSSEN, M.L.; MOLLERUP, J.M. **Thermodynamic Models: Fundamentals & computational aspects**. 2<sup>nd</sup> ed. Copenhagen: Tie-Line Publications, 2007.

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

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook, 2017.

NCIBI, M. C.; SILLANPÄÄ, M. Recent research and developments in biodiesel production from renewable bioresources. **Recent Patents on Chemical Engineering**, v. 6, p. 184-193, 2013.

NOVELLA, E.C.; TARRASO, J. M. Modified Distillation of Binary Liquid Mixtures. I. Experimental Technique for the Determination of Vapor-Liquid Equilibrium. **Anais. Real Soc. Espan. de Fis. y Quim.**, v. 48, p. 39-408, 1952.

OLIVEIRA, H. N. M. **Determinação de dados de equilíbrio de fases para sistemas aquosos eletrolíticos**. 1999. 149 p. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1999.

OLIVEIRA, M. B.; MIGUEL, S. I.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Phase Equilibria of Ester + Alcohol Systems and Their Description with the Cubic-Plus-Association Equation of State. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 3452-3458, 2010.

ORBAY, H.; SANDLER, S. I. **Modeling Vapor-Liquid Equilibria - Cubic Equations of State and their Mixing Rules**. Nova York: Cambridge University Press, 1998.

OTHMER, D. F.; ZENS, F. A. **Fluidization and fluid-particle systems**. Nova York: Reinhold, 1960.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 15, p. 59-64, 1976.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7<sup>th</sup> ed. Nova York: The McGraw-Hill Companies, Inc., 1999.

PRATAS, M. J.; FREITAS, S.; OLIVEIRA, M. B.; MONTEIRO, S. C.; LIMA, A. S.; COUTINHO, J. A. P. Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters. **J. Chem. Eng. Data**, v.55, p. 3983-3990, 2010.

PRATAS, M. J.; FREITAS, S.; OLIVEIRA, M. B.; MONTEIRO, S. C.; LIMA, A. S.; COUTINHO, J. A. P. Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Present in Biodiesel. **J. Chem. Eng. Data**, v. 56, p. 2175-2180, 2011.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, p. 135-144, 1968.

ROSE, A.; SUPINA, W. R. Vapor pressure and Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methyl Esters of the Common Saturated Normal Fatty Acids. **J. Chem. Eng. Data**, v. 6, p. 173-179, 1961.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics**. 4<sup>th</sup> ed. Hoboken: John Wiley and Sons, 2006.

SCHMID, B; GMEHLING, J. Form van der Waals to VTPR: The systematic improvement of the van der Waals equation of state. **J. Supercrit. Fluids**, v. 55, p. 438-447, 2010.

SCHMID, B; GMEHLING, J. Revised Parameters and typical results of the VTPR group contribution equation state. **Fluid Phase Equilibri.**, v. 317, p. 110-126, 2012.

SCHMID, B; GMEHLING, J. The universal group contribution equation of state VTPR present status and potential for process development. **Fluid Phase Equilibri.**, v. 302, p. 213-219, 2011.

SHIMOYAMA Y.; ABETA, T; IWAI, Y. Prediction of vapor-liquid equilibria for supercritical alcohol + fatty acid ester systems by SRK equation of state with Wong-Sandler mixing rule based on COSMO theory. **J. Supercrit. Fluids**, v. 46, p. 4-9, 2008.

SHIMOYAMA, Y.; ABETA, T.; ZHAO, L.; IWAI, Y. Measurement and calculation of vapor-liquid equilibria for methanol + glycerol and ethanol + glycerol systems at 493-573K. **Fluid Phase Equilibri.**, v. 284, p. 64-69, 2009.

SHIMOYAMA, Y.; IWAI, Y.; JIN, B. S.; HIRAYAMA, T.; ARAI, Y. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for methanol + methyl laurate and methanol + methyl myristate systems near critical temperature of methanol. **Fluid Phase Equilibri.**, v. 257, p. 217-222, 2007.



SILVA, L. A.; FALLEIRO, R. M. M.; MEIRELLES, A. Determination of the vapor pressure of ethyl esters by Differential Scanning Calorimetry. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 43, p. 943-947, 2011.

SILVA, L. Y. A.; FALLEIRO, R. M. M.; MEIRELLES, A. J. A.; KRÄHENBÜHL, M. A. Vapor-liquid equilibrium of fatty acid ethyl esters determined using DSC. **Thermochimica Acta**, v. 512, p. 178-182, 2011.

SMITH, C. M.; VISCO JR., D. P. Evaluating the Thermodynamic Consistency of Experimental Data for HF + H<sub>2</sub>O at 101.325 kPa. **J. Chem. Eng. Data**, v. 49, p. 306-310, 2004.

SMITH, R.; INOMATA, H.; PETERS, C. **Introduction to Supercritical Fluids - A spreadsheet-based approach**. Supercritical Fluid Science and Technology Series. v. 3. Amsterdam: Elsevier, 2013.

SOUJANYA, J.; SATYAVATHI, B.; PRASAD, T. E. V. Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 42, p. 621-624, 2010.

SOUZA, S. P.; SEABRA, J. E. A.; NOGUEIRA, L. A. H. Feedstocks for biodiesel production: Brazilian and global perspectives. **Biofuels**, v. 9, p. 455-478, 2018.

TANG, G.; DING, H.; HOU, J.; XU, S. Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary system of ethyl myristate + ethyl palmitate at 0.5, 1.0 and 1.5 kPa. **Fluid Phase Equilibri.**, v. 347, p. 8-14, 2013.

TOSUN, I. **The Thermodynamics of phase and reaction equilibria**. Oxford: Elsevier, 2013.

TSAI, J.C.; CHEN, Y.P. Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on vapor-liquid equilibrium calculations. **Fluid Phase Equilibri.**, v. 145, p. 193-215, 1998.

ULLMANN'S. **Ullmann's Food and Feed**, vol. 1. Germany: Wiley-VCH, 2017.

WALLEK, T.; RAREY, J.; METZGER, J. O.; GMEHLING, J. Estimation of Pure-Component Properties of Biodiesel-Related Components: Fatty Acid Methyl Esters, Fatty Acids and Triglycerides. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 52, p. 16966-16978, 2013.

WISNIAK, J. A New Test for the Thermodynamic Consistency of Vapor-Liquid Equilibrium. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, p. 1531-1533, 1993.

WU, C. **Thermodynamics and Heat Powered Cycles: A cognitive engineering approach.** Nova York: Nova Science Publishers Inc., 2007.

XU, J.; LIU, Q.; YAN, T.; WANG, Y.; FANG, T. Vapor-Liquid Equilibrium for Methanol + Methyl Palmitate near the Critical Temperature of Methanol. **J. Chem. Eng. Data**, v. 61, p. 1229-1235, 2016.

ZIELKIEWICZ, J.; ORACZ, P.; WARYCHA, S. Total Vapour Pressure Measurements and Excess Gibbs Energies for the binary systems methanol + ethanol, ethanol + 2-propanol, benzene + ciclohexane, benzene + carbon tetrachloride and benzene + ethanol at 303.15 and 313.15 K. **Fluid Phase Equilibri.**, v. 58, p. 191-209, 1990.

## APÊNDICE A

Tabela A.1. Pontos experimentais do sistema metanol (1) + palmitato de metila (2) a 1 bar com a contagem de gotas por minuto no equilíbrio

Ponto	T [K]	IR (L)	$x_1$	IR (V)	$y_1$	Gotas (gotas/min)
1	414,1	1,4345	0,065	1,3247	1,000	0
2	365,9	1,4329	0,175	1,3247	1,000	21
3	357,5	1,4317	0,244	1,3247	1,000	19
4	348,6	1,4304	0,307	1,3247	1,000	27
5	344,2	1,4278	0,409	1,3247	1,000	32
6	342,1	1,4243	0,512	1,3247	1,000	41
7	340,0	1,4195	0,612	1,3247	1,000	40
8	338,6	1,4115	0,723	1,3247	1,000	66
9	337,8	1,3470	0,960	1,3247	1,000	42

Fonte: Própria do autor

## **Trabalhos publicados nos anais de Congressos Nacionais e/ou Internacionais**

1. ARCE, P. F.; FREIRE, N. V.; IGARASHI, E. M. S. Análise da Modelagem Termodinâmica e Simulação Matemática do Equilíbrio Líquido-Vapor envolvendo componentes presentes no biodiesel. **9<sup>th</sup> Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada**, Porto Alegre, 2017.

2. ARCE, P. F.; FREIRE, N. V. Thermodynamic Modeling and Simulations at High-Pressures of binary systems containing biodiesel components: Different types of the Peng-Robinson Equation of State VS Artificial Neural Networks. **12<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids**, Antibes-Juan-les-Pins, 2018.

3. FREIRE, N. V.; ARCE, P. F. Thermodynamic Modeling of Fluid Phase Behavior of binary systems involving biodiesel components at low and high pressures with the Group Contribution Volume-Translated Peng-Robinson and PC-SAFT equations. **XI Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design**, Córdoba, 2018.

4. SOUZA, A.; FREIRE, N. V.; ARCE, P. F. Análise termodinâmica do desempenho da equação de Peng-Robinson com Translação de volume no comportamento de fases a altas pressões de sistemas binários envolvendo componentes do biodiesel. **XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, São Paulo, 2018.

## **Trabalhos publicados em Revistas Científicas**

1. ARCE, P. F.; FREIRE, N. V.; IGARASHI, E. M. S. Thermodynamic modeling and simulation of biodiesel systems at supercritical conditions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 57, p. 751-767, 2018.

## **Trabalhos submetidos a Congressos**

1. ARCE, P. F.; FREIRE, N. V.; IGARASHI, E. M. S. Thermodynamic consistency and modeling at low and high pressures of binary biodiesel systems with several types of the Peng-Robinson equations. **15<sup>th</sup> International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design**, Vancouver, 2019.

## **Trabalhos submetidos a Revistas Científicas**

1. FREIRE, N. V.; IGARASHI, E.M.S.; ARCE, P. F. Thermodynamic Modeling and Simulation of the Fluid Phase Behavior of Systems containing Biodiesel Components: Volume-Translated Peng-Robinson with Group Contribution and PC-SAFT equations vs Artificial Neural Networks. **Fluid Phase Equilibri.**, 2019.