



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**MODELAGEM DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO,
LÍQUIDO-VAPOR E LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR PARA
SISTEMAS BINÁRIOS, TERNÁRIOS, QUATERNÁRIOS E
PSEUDO-QUATERNÁRIOS, ENVOLVENDO A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Campinas, SP

Janeiro de 2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

i

MODELAGEM DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO, LÍQUIDO-VAPOR E LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR PARA SISTEMAS BINÁRIOS, TERNÁRIOS, QUATERNÁRIOS E PSEUDO-QUATERNÁRIOS, ENVOLVENDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Autora: Larissa Peixoto Cunico

Orientador: Profº. Drº. Reginaldo Guirardello

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos
exigidos para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química

Campinas, SP
Janeiro de 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

Cunico, Larissa Peixoto

C914m Modelagem de equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor para sistemas binários, ternários, quaternários e pseudo-quaternários, envolvendo a produção de biodiesel / Larissa Peixoto Cunico. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Reginaldo Guirardello.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Biodiesel. 2. Equilíbrio de fases. 3. Equilíbrio químico. 4. Programação linear. I. Guirardello, Reginaldo. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Modeling of liquid-liquid, liquid-vapor and liquid-liquid-vapor equilibria for binary, ternary, quaternary and pseudo-quaternary systems involving biodiesel production

Palavras-chave em Inglês: Biodiesel, Phase equilibrium, Chemical equilibrium, Linear programming

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

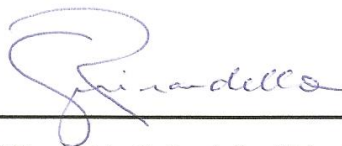
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Roberta Ceriani , Lúcio Cardozo Filho

Data da defesa: 19-01-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Larissa Peixoto Cunico e aprovada em 19 de janeiro de 2012 pela banca constituída pelos Doutores:



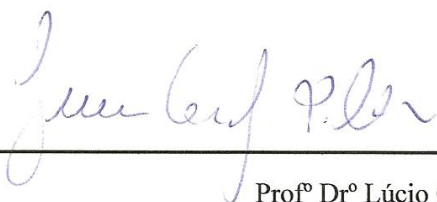
Prof^o Dr^o Reginaldo Guirardello (Orientador)

FEQ / UNICAMP



Prof^a Dr^a Roberta Ceriani

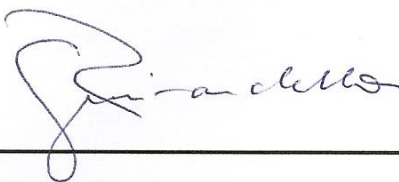
FEQ / UNICAMP



Prof^o Dr^o Lúcio Cardozo Filho

DEQ / UEM

Este exemplar corresponde a versão final da Dissertação de Mestrado Engenharia Química defendida por Larissa Peixoto Cunico e aprovada pela comissão julgadora em 19 de janeiro de 2012

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Reginaldo Guirardello', is positioned above a horizontal line.

Profº Drº Reginaldo Guirardello (Orientador)

FEQ / UNICAMP

AGRADECIMENTOS

A Deus em primeiro lugar.

A minha mãe Lourdes, que me acompanhou, incentivou e deu força em vários momentos. Aos amigos Wesley, Sheila, Juliana e Gisele, sempre presentes e ajudando de alguma forma. Aos companheiros de laboratório (Fábio, Valter, Tony e Daison), pela ajuda e descontração, e a todos os colegas que na sua presença também contribuíram para que este trabalho fosse possível.

Ao professor Reginaldo Guirardello pela orientação e apoio.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

RESUMO

CUNICO, L. P. *Modelagem de Equilíbrio Líquido-Líquido, Líquido-Vapor e Líquido-Líquido-Vapor para Sistemas Binários, Ternários, Quaternário e Pseudo- Quaternários, envolvendo a produção de Biodiesel*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2012. 266p. Dissertação (Mestrado).

A demanda mundial por energia cresce a cada ano. Essa demanda pode atingir níveis que os recursos atuais de combustíveis fósseis não podem sustentar. Neste contexto, os biocombustíveis surgem como uma fonte crescente de energia primária, aumentando a oportunidade de pesquisa e desenvolvimento de tecnologia a níveis animadores. Uma importante questão relacionada com o desenvolvimento destes biocombustíveis é o equilíbrio de fases entre seus componentes.

Este trabalho investiga o equilíbrio líquido-vapor (ELV) de sistemas binários e o equilíbrio líquido-líquido (ELL) de sistemas ternários e quaternários, além do equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) de sistemas ternários, compostos por óleo vegetal, álcool, glicerina e éster, envolvidos na produção do biodiesel. O modelo desenvolvido também é capaz de prever o equilíbrio químico e de fases para vários tipos de óleos vegetais na produção de biodiesel. Para tanto houve a necessidade da estimativa das propriedades físicas destes vários componentes e uma busca por métodos de predição através de contribuição de grupos foi realizada para as propriedades físicas não encontradas na literatura.

A minimização da energia de Gibbs foi utilizada para calcular cada fase presente em uma determinada condição de pressão e temperatura, assim como a composição de cada fase prevista. A equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK-EOS) com a regra de mistura de van der Waals de dois parâmetros ajustáveis (VdW-2) foi empregada. O software GAMS[®] 23.1.3 (General Algebraic System Model) combinado com o solver CPLEX foi utilizado para resolver numericamente o modelo matemático.

Através de discretização das frações molares, a modelagem do problema pode ser desenvolvida na forma de uma programação linear. Os dados experimentais foram representados de forma satisfatória por estes modelos e utilizando SRK-EOS obteve-se desvio absoluto médio e tempo computacional para sistemas binários, ternários e quaternários respectivamente de 1,03%, 1,39% e 1,30% e 0,17s, 27s e 6s, para os sistemas utilizando metanol. Já para os sistemas que utilizam etanol, o desvio absoluto médio e tempo computacional para sistemas binários e ternários são respectivamente de 0,64% e 2,10% e 0,14s e 26s.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Equilíbrio de Fases, Equilíbrio Químico, Programação Linear, Sistemas Binários, Ternários, Quaternários e Pseudo-Quaternário.

ABSTRACT

CUNICO, L. P. *Modeling of Liquid-Liquid, Liquid-Vapor and Liquid-Liquid-Vapor Equilibrium for Binary, Ternary, Quaternary and Pseudo-Quaternary Systems, involving biodiesel production*. Campinas: Departamento de Chemical Engineering - University of Campinas, 2012. 266p. Thesis (Master's Degree).

The worldwide energy demand increases every year. This demand will reach levels that cannot be supplied by current conventional fossil fuel resources. In this context, biofuels arise as a growing primary source of energy, raising research opportunities and encouraging technology development. An important technical issue related to biofuels development is the phase equilibrium among their components.

This work investigates the vapor-liquid equilibrium (VLE) and liquid-liquid equilibrium (LLE) of binary, ternary and quaternary systems composed by vegetable oil, alcohol, glycerol and ester, involved in biodiesel production. The Gibbs energy minimization was used to calculate the amount of each phase present in a particular condition of pressure and temperature, as well as the composition of each phase predicted. The Soave-Redlich-Kwong (SRK) equation of state with van der Waals mixing rule, with two adjustable parameters (vdW-2) was employed. The GAMS® 23.2.1 (General Algebraic Model System) in combination with the solver CPLEX was used to tackle the large and complex mathematical models. The minimization of the Gibbs energy was done using a discretized procedure, so that the problem could be solved as a linear programming approach. The proposed model is also used to predict the chemical and phase equilibrium for eight types of vegetable oils in biodiesel production. For this purpose it was necessary to estimate the physical properties of these various components and a search for methods of prediction by group contribution was made to physical properties not found in the literature.

The experimental data were correlated quite well by the Soave-Redlich-Kwong (SRK) equation of state, with absolute medium deviations and computational time for binary, ternary and quaternary systems using methanol as a compound of: 0.83% and 0.17s, 1.39% and 27s and 1.30% and 6s, respectively. Using ethanol as a compound, the absolute medium deviations and computational time for binary and ternary systems of: 0.64%, 2.10% , 0.14s and 26s.

KEYWORDS: Biodiesel, Phase Equilibrium, Chemical Equilibrium, Linear Programming, Binary, Ternary, Quaternary and Pseudo-Quaternary Systems.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	XII
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
NOMENCLATURA.....	XVIII
CAPÍTULO 1	1
1. Introdução.....	1
1.1 Objetivo	5
1.2 Estrutura do trabalho	5
CAPÍTULO 2	7
2. Revisão Bibliográfica	7
2.1 Óleos, Gorduras e o Processo de Transesterificação na Produção de Biodiesel .	7
2.2 Tipos de Óleos Vegetais	12
2.2.1 Óleo de Algodão	15
2.2.2 Óleo de Amendoim.....	16
2.2.3 Óleo de Canola ou Colza	17
2.2.4 Óleo de Coco	18
2.2.5 Óleo de Girassol	20
2.2.6 Óleo de Milho.....	21
2.2.7 Óleo de Palma ou Dendê.....	21
2.2.8 Óleo de Soja	23
2.3 Equilíbrio Termodinâmico.....	25
2.4 Otimização	28
2.4.1 Programação Linear.....	28
2.4.2 Convexidade.....	28
2.5 GAMS (General Algebraic Model System)	29

2.6	Cplex.....	30
2.7	Cinética da reação	31
2.8	Estimativa das propriedades físicas.....	32
2.8.1	Temperatura de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico 34	
2.8.2	Fator acêntrico	37
2.8.3	Capacidade calorífica do gás ideal	39
2.8.4	Energia de Gibbs de formação e Entalpia de formação	40
2.9	Fundamentos do equilíbrio termodinâmico	42
2.10	Equação de Estado	51
2.10.1	Raízes de Equações Cúbicas.....	53
CAPÍTULO 3		54
3.1	Introdução	54
3.2	Cálculo do equilíbrio termodinâmico e químico e formulação como Programação Linear	54
3.2.1	Discretização da fração molar para compostos binários e ternários.....	56
3.2.2	Discretização da fração molar para compostos quaternários	58
3.2.3	Modelo 01	59
3.2.4	Modelo 02	60
3.3	Diferenciação das fases presentes no sistema	61
CAPÍTULO 4		62
4. Resultados e Discussões		62
4.1	Equilíbrio de Fases	66
4.1.1	Biodiesel Metílico.....	67
4.1.2	Biodiesel Etílico	80
4.2	Equilíbrio Químico e de Fases	85
4.2.1	Equilíbrio Químico e de Fases para biodiesel metílico	87
4.2.2	Equilíbrio Químico e de Fases para biodiesel etílico	95
4.2.3	Teste de sensibilidade para sistemas quaternários.....	101
CAPÍTULO 5		103
Conclusão		103
5.1	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	105
REFERÊNCIAS		106
ANEXO E APÊNDICES		120

Índice de Tabelas

Tabela 01: Produtividade dos principais tipos de óleos no país em 2005 (NAPPO, 2006)..	2
Tabela 02: Comparação entre reações de transesterificação em presença de metanol (DERMIBAS, 2008).....	10
Tabela 03: Tipos de óleos e seus rendimentos de Ésteres (FEEDMAN et al. ,1984).	11
Tabela 04: Nomenclatura IUPAC para os principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais (CRC, 2004-2005).	13
Tabela 05: Tipos de óleos e sua composição em ácidos graxos (%m/m) (^a BRATNAGAR et al., 2009; FIRESTONE, 1999; HUI, 1996; MERÇOM, 2010; O'BRIEN, 1998)	14
Tabela 06: Principal TAG de cada grupo para o Óleo de Algodão (%m/m) (CERIANI, 2005).....	16
Tabela 07: Principal TAG de cada grupo para o Óleo de Soja (%m/m) (KARLESKIND, 1996).....	17
Tabela 08: Principal TAG de cada grupo para o Óleo de Amendoim (%m/m) (KARLESKIND, 1996).	17
Tabela 09: Principal TAG de cada grupo para o Óleo de Coco (%m/m) (CERIANI, 2005)	19
Tabela 10: Principal TAG de cada grupo para o Óleo de Girassol (%m/m) (CERIANI et al., 2008).	20
Tabela 11: Principal TAG de cada grupo para o Óleo de Milho (%m/m) (KARLESKIND, 1996).....	21
Tabela 12: Principal TAG de cada grupo para o Óleo de Milho (%m/m) (KARLESKIND, 1996).	21
Tabela 13: Principal TAG de cada grupo para o Óleo de Soja (%m/m) (CERIANI, 2005)	24
Tabela 14: Métodos de estimativa das propriedades físicas utilizados	64
Tabela 15: Propriedades físicas dos compostos utilizados nos estudos de caso	68, 81
Tabela 16: Sistema: ELL entre Oleato de Metila, Metanol Glicerol e Hexano. Dados experimentais obtidos de Tizvar et al., 2008.	77
Tabela 17: Sistema: ELL entre Oleato de Metila, Metanol Glicerol e Água. Dados experimentais obtidos de Felice et al., 2008.	78, 242
Tabela 18: Desvio Médio e Tempo computacional para cada sistema.....	67, 80
Tabela 19: Desvio absoluto médio das propriedades físicas dos ácidos graxos calculadas (ω e cp_0) comparando-se com os dados experimentais disponíveis	65
Tabela 20: Propriedades Físicas Média dos Ésteres	86
Tabela 21: Energia de Reação para diferentes óleos	90
Tabela 22: Propriedades Físicas dos Ácidos Graxos	125
Tabela 23: Propriedades Físicas dos Ésteres	127, 129

Tabela 24: Dados de conversão do biodiesel para o modelo proposto a diferentes pressões e temperaturas e utilizando a razão molar de 1:3 (óleo:metanol) ..	143, 144, 145, 146, 149, 150
Tabela 25: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de soja em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol) .	152, 157, 158, 159, 162
Tabela 26: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de coco em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)	157
Tabela 27: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de palma em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)	160, 163, 164, 165, 166, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177
Tabela 28: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de canola em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)	163, 164, 165, 166, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177
Tabela 29: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de girassol em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol) ...	166, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177
Tabela 30: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de algodão em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol) ...	169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177
Tabela 31: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de milho em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)	172, 173, 174, 175, 176, 177
Tabela 32: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de milho em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)	175, 176, 177
Tabela 33: Sistema Ternário (metílico) - Equilíbrio Líquido-Líquido - Experimental (ANDREATTA et al., 2008) versus calculado	132
Tabela 34: Sistema Ternário (metílico) - Equilíbrio Líquido-Líquido - Experimental (M.-J. LEE et al., 2010) versus calculado	136
Tabela 35: Sistema Ternário (metílico) - Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor - Experimental (ANDREATTA et al., 2008) versus calculado	139
Tabela 36: Dados de conversão do biodiesel para o modelo proposto a diferentes pressões e temperaturas e utilizando a razão molar de 1:3 (óleo:metanol) utilizando parâmetros de interação <i>kij</i>	143
Tabela 38: Dados de conversão do biodiesel para o modelo proposto a diferentes pressões e temperaturas e utilizando a razão molar de 1:3 (óleo:etanol) utilizando parâmetros de interação <i>kij</i>	147
Tabela 39: Dados de conversão do biodiesel para o modelo proposto a diferentes pressões e temperaturas e utilizando a razão molar de 1:3 (óleo:etanol) sem parâmetros de interação <i>kij</i>	149

Tabela 40: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de soja em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)	152
Tabela 41: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de coco em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)	157
Tabela 42: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de palma em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)	160
Tabela 43: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de canola em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)	163
Tabela 44: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de girassol em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)	166
Tabela 45: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de algodão em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)	169
Tabela 46: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de milho em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)	172
Tabela 47: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de milho em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)	175
Tabela 48: Teste de sensibilidade realizado para o sistema de Tizvar et al. (2008):	179
Tabela 49: Teste de sensibilidade realizado para o sistema de Felice et al. (2008):	183

Índice de Figuras

FIGURA 1. ESQUEMA DE UMA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	8
FIGURA 2. ESQUEMA DE UMA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	8
FIGURA 3. REPRESENTAÇÃO DA REGIÃO CONVEXA	29
FIGURA 4. EXEMPLO DAS COMPOSIÇÕES DOS VETORES. (FONTE: ROSSI ET AL., (2009)).....	56
FIGURA 5. SISTEMA: ELV ENTRE METANOL (1) E GLICEROL (2). DADOS EXPERIMENTAIS (SOIJANYA ET AL., 2010): $\circ$ $P= 0,3202\text{BAR}$ E $\Delta P= 0,4530\text{BAR}$, $\cdot\cdot$ SRK-EOS COM $\circ$ $k_{ij}=0,013$ E $\Delta k_{ij}=0,0$	69
FIGURA 6. SISTEMA: ELV ENTRE TRIOLEÍNA (1) E METANOL (2). $\circ$ DADOS EXPERIMENTAIS (GLISIC ET AL., 2007) , $\cdot\cdot$ SRK-EOS COM $k_{ij}= -0,092131$ E $l_{ij}=0,094685$	70
FIGURA 7. SISTEMA: ELV ENTRE C18 ESTER METÁLICO (1) E METANOL (2). DADOS EXPERIMENTAIS (FANG ET AL., 2008): $\circ$ $T= 523\text{K}$, $\Delta T= 548\text{K}$ E $\square$ $T=573\text{K}$, $\cdot\cdot$ SRK-EOS COM $k_{ij}=0,11$ E $l_{ij}=0,145$	70
FIGURA 8. SISTEMA: ELV ENTRE LAURATO DE METILA (1) E METANOL (2). DADOS EXPERIMENTAIS (SHIMOYAMA ET AL., 2007A): $\circ$ $T=493\text{K}$, $\Delta T=523\text{K}$ E $\square$ $T= 543\text{K}$, $\cdot\cdot$ SRK-EOS COM $\circ$ $k_{ij}=0,06$, $\Delta k_{ij}=0,08$ E $\square$ $k_{ij}=0,011$	71
FIGURA 9. SISTEMA: ELV ENTRE MIRISTATO DE METILA (1) E METANOL (2). DADOS EXPERIMENTAIS (SHIMOYAMA ET AL., 2007A): $\circ$ $T=493\text{K}$, $\Delta T=523\text{K}$ E $\square$ $T= 543\text{K}$, $\cdot\cdot$ SRK-EOS COM $\circ$ $k_{ij}=0,045$, $\Delta k_{ij}=0,063$ E $\square$ $k_{ij}=0,076$	71
FIGURA 10. SISTEMA: ELL ENTRE OLEATO DE METILA, METANOL E GLICEROL ■ DADOS EXPERIMENTAIS A $T= 313\text{K}$, ● DADOS EXPERIMENTAIS A $T= 353\text{K}$ E ▲ DADOS EXPERIMENTAIS A $T= 373\text{K}$ (ANDREATTA ET AL., 2008) $\cdot\cdot$ SRK-EOS	73
FIGURA 11. SISTEMA: ELL ENTRE LINOLEATO DE METILA, METANOL E GLICEROL ■ DADOS EXPERIMENTAIS A $T= 298,2\text{K}$ E ▲ DADOS EXPERIMENTAIS A $T= 308,2\text{K}$ (M.-J. LEE ET AL., 2010) $\cdot\cdot$ SRK-EOS COM $k_{ij}=-0,08$ ENTRE LINOLEATO DE METILA E METANOL.....	74
FIGURA 12. SISTEMA: ELLV ENTRE OLEATO DE METILA, METANOL E GLICEROL ■ DADOS EXPERIMENTAIS A $T= 353\text{K}$, ● DADOS EXPERIMENTAIS A $T= 373\text{K}$ E ▲ DADOS EXPERIMENTAIS A $T= 393\text{K}$ (ANDREATTA ET AL., 2008) $\cdot\cdot$ SRK-EOS	75
FIGURA 13. SISTEMA: ELV ENTRE LAURATO DE ETILA (1) E ETANOL (2). DADOS EXPERIMENTAIS (SHIMOYAMA ET AL., 2007B): $\circ$ $T=493\text{K}$, $\square$ $T=523\text{K}$ E $\Delta T= 543\text{K}$, $\cdot\cdot$ SRK-EOS.....	82

FIGURA 14. SISTEMA: ELV ENTRE GLICEROL (1) E ETANOL (2). ○ DADOS EXPERIMENTAIS (OLIVEIRA ET AL., 2009) E · SRK-EOS.....	83
FIGURA 15. SISTEMA: ELV ENTRE MIRISTATO DE ETILA (1) E ETANOL (2). DADOS EXPERIMENTAIS (SHIMOYAMA ET AL., 2007B): ○ T=493K, □ T=523K E Δ T= 543K, · SRK-EOS.....	83
FIGURA 16. SISTEMA: ELL ENTRE ÁCIDO OLÉICO, ETANOL E ÁGUA. DADOS EXPERIMENTAIS (ZHANG & HILL, 1991): ● T=293,15K, ▲ T=303,15K E ■ T= 333,15K, □ SRK-EOS.....	84
FIGURA 17. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=298,15K, P=1,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO/METANOL) UTILIZANDO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	87
FIGURA 18. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=298,15K, P=1,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO/METANOL) SEM PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	88
FIGURA 19. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=342,15K, P=1,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO:METANOL) UTILIZANDO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	89
FIGURA 20. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=342,15K, P=1,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO:METANOL) SEM PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	90
FIGURA 21. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=298,15K, P=10,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO:METANOL) UTILIZANDO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	92
FIGURA 22. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=298,15K, P=10,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO:METANOL) SEM PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	92
FIGURA 23. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=342,15K, P=10,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO:METANOL) UTILIZANDO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	93
FIGURA 24. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=342,15K, P=10,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO:METANOL) SEM PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	93
FIGURA 25. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=342,15K, P=50,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO:METANOL) UTILIZANDO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	94
FIGURA 26. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=342,15K, P=50,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO:METANOL) SEM PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	94

FIGURA 27. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=298,15K, P=1,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO/ETANOL) UTILIZANDO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	96
FIGURA 28. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=298,15K, P=1,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO/ETANOL) SEM PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	96
FIGURA 29. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=342,15K, P=1,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO:ETANOL) UTILIZANDO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	97
FIGURA 30. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=342,15K, P=1,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO:ETANOL) SEM PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	97
FIGURA 31. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=298,15K, P=10,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO:ETANOL) UTILIZANDO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	98
FIGURA 32. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=298,15K, P=10,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO:ETANOL) SEM PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	99
FIGURA 33. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=342,15K, P=10,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO:METANOL) UTILIZANDO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	99
FIGURA 34. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=342,15K, P=10,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO:ETANOL) SEM PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	100
FIGURA 35. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=342,15K, P=50,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO:ETANOL) UTILIZANDO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	100
FIGURA 36. DADOS DE CONVERSÃO ENCONTRADOS PELO MODELO PARA T=342,15K, P=50,013BAR E RAZÃO MOLAR DE 1:3 (ÓLEO:ETANOL) UTILIZANDO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO <i>kij</i>	101

Nomenclatura

T_b	Temperatura de ebulição
T_c	Temperatura crítica
P_c	Pressão crítica
V_c	Volume crítico
$\Delta_f G$	Energia de Gibbs de formação
$\Delta_f H$	Entalpia de formação
cp^0	Capacidade calorífica do gás ideal
cp^l	Capacidade calorífica do líquido
$\Delta_b, \Delta_T, \Delta_P, \Delta_v, T_{b1j}, T_{b2j}, T_{b3j}, T_{c1j}, T_{c2j}, T_{c3j}$	Constantes presentes nas Eqs. (01-19)
$P_{c1j}, P_{c2j}, P_{c3j}, V_{c1j}, V_{c2j}, V_{c3j}, n_t$ e n_p	Constantes presentes nas Eqs. (01-19)
$T_{b0}, T_{c0}, P_{c1}, P_{c2}, V_{c0}, a_t$ e a_p	Constantes presentes nas Eqs. (01-19)
$b_{Gi}, \omega_{1j}, \omega_{2j}, \varepsilon_i, \Delta_G, \Delta_H, \Delta_G, \Delta_H, G_{f1i}, G_{f2j}, G_{f3k}$	Constantes presentes nas Eqs. (21-28)
$H_{f1i}, H_{f2j}, H_{f3k}, \Delta_a, \Delta_b, \Delta_c, \Delta_d, A_i$ e B_i	Constantes presentes nas Eqs. (21-28)
$a, b, c, A, G_{f0}, H_{f0}$	Constantes presentes nas Eqs. (21-28)
N_i, M_j, O_k e n_i	Número de grupos (i, j, k) na molécula
NC	Número de componentes
NF	Número de fases
PF	Propriedade física
n_i^k	Número de moles do cada componente i

$\hat{f}_i$	Fugacidade do componente i na solução
f_i^o	Fugacidade do componente i no estado padrão
$\mu_i^o(T)$	Potencial químico do componente i em um estado padrão
μ_i	Potencial químico do componente i
$\underline{H}_i$	Entalpia parcial molar do componente i
$\underline{G}_i$	Energia de Gibbs molar do componente i
ΔG_{fi}^o	Energia de Gibbs molar padrão de formação do componente i
ΔH_{fi}^o	Entalpia molar padrão de formação do componente i
Cp_a, Cp_b, Cp_c e Cp_d	Parâmetros para a Eq. (52)
V_i	Volume do componente i
$\Gamma_i(T)$	Constante de integração
$\hat{\phi}_i$	Coeficiente de fugacidade na mistura do componente i
a_{mi}	Número de átomo do elemento m do componente i
z_i	Vetor para a formulação da rede da fração molar do componente i
δ	Comprimento do vetor
M	Número total de pontos gerados
$\rho(k)$, n , $p1(k)$, $p2(k)$, $p3(k)$	Parâmetros presentes nas Eqs.(100-119)
$\alpha1(k)$, $\alpha2(k)$, $r7(k)$	Parâmetros presentes nas Eqs.(100-119)
ω	Fator Acêntrico
α, β e π	Correspondentes às fases

c	Relativo ao estado crítico
i, j, k, t e p	Grupo de componentes para as Eqs. (08-36)
i e j	Componentes para as demais equações
k	Número de fases para as demais equações
r	Relativo à propriedade reduzida
f	Relativo a propriedades de formação
id	Ideal
co	Componentes
lit	Literatura
trab	Trabalho
TAGS	Triacilgliceróis
DAGS	Diacilgliceróis
MAGS	Monoacilgliceróis
AGL	Ácidos Graxos Livres
T	Temperatura
R	Constante dos Gases
V	Refere-se à fase vapor
L	Refere-se à fase líquida
SRK-OS	Equação de estado de Soave-Redlich-Kwong

Capítulo 1

1. Introdução

A cada ano a demanda de energia no mundo aumenta. Acredita-se que esse aumento chegará a níveis que as reservas de petróleo atuais e outras fontes de energia renováveis, como hidrelétricas, eólica e solar, não conseguirão suprir (MATHIOULAKIS et. al., 2007). Entre as fontes energéticas mais consumidas no mundo estão o petróleo, o carvão e o gás natural.

O petróleo possui como agravantes os preços altos de extração em algumas regiões e o fato de a maioria das reservas se encontrarem em áreas geográficas de conflito, o que afeta diretamente o fornecimento e o preço, somando-se ainda com pressões sociais e ambientais (BRASIL(a), 2006). Este cenário traz de certa forma insegurança ao setor energético do mundo.

Uma possível alternativa para esse contexto seriam os biocombustíveis, que representam um grupo vasto de novas energias em grande desenvolvimento nos últimos anos. Como definição tem-se que são combustíveis ou fontes geradoras de energia provenientes de biomassa renovável e limpa, que buscam substituir parcial ou totalmente os combustíveis já utilizados e de origem fóssil (BRASIL(b), 2005). Pode-se citar alguns exemplos de biocombustíveis, como biodiesel, bioetanol, biometanol, biogás, biometiléter (DME), o bioMTBE, biocombustíveis sintéticos, o biohidrogênio e óleos vegetais puros (ROSA, 2007).

No Brasil, devido a fatores como geografia, clima e economia, e ao grande consumo de Diesel, que chega a 35 milhões de toneladas por ano (RODRIGUES, 2001), uma boa proposta seria o biodiesel. Esta proposta de obtenção do biodiesel existe no país desde 1920, e foi impulsionada no final da década de 70 pela crise do petróleo. Em 2010, sua produção já passou da marca de 2,4 bilhões de litros, sendo que a região Centro-Oeste se encontra entre as maiores produtores de biodiesel do país até o momento, totalizando cerca

de 30% da produção total. A produção no mundo se desenvolveu primeiramente na Europa, possuindo como maiores produtores em 2007 a Alemanha, seguida pela França e Itália (BRASIL(c), 2010).

O biodiesel pode ser obtido de óleos vegetais, gorduras animais e graxas. Muitos são os estudos com óleos reutilizáveis, principalmente por apresentarem baixo custo. Óleos e gorduras formam uma ampla família denominada lipídios. A distribuição dos principais tipos de óleo e sua produtividade no país pode ser verificada na Tabela 01, onde se verifica também que a soja é a de maior utilização até o momento para a produção de biodiesel, o que tem impulsionado o Brasil a se tornar um dos maiores produtores mundiais (FERRARI et al., 2005).

Mais de 95% da produção global de biodiesel é feito com óleos que são comestíveis (GUI et al., 2008). Outras matérias-primas podem ser utilizadas, como microalgas, por exemplo (BALAT & BALAT, 2010)

Tabela 01: Potencial de biodiesel por área no país em 2005 (NAPPO, 2006).

Oleaginosa	Região	Produção (mil ton.)	Participação Nacional	Produção de Óleos Vegetais (mil m ³)	Biodiesel B2 (mil m ³)
Palma (Óleo)	Norte	145	90%	162	90
Soja		1359	2,50%	155	
Mamona	Nordeste	108	93%	70	
Algodão		516	30%	94	140
Soja		3595	6,50%	402	
Soja	Centro-Sul	50277	91%	5635	
Algodão		1189	70%	271	770
Amendoim		271	96%	126	
Girassol		65	100%	32	

A porcentagem obrigatória de Biodiesel adicionada ao Diesel, utilizado em motores de combustão interna em uso no país desde 2008, é de 2%. Em 2013 esta porcentagem deverá ser de 5%. Assim, ao invés do biodiesel do tipo B2, sigla que significa um total de 2% de biodiesel puro (B100) e 98% de óleo mineral, o país utilizara o B5, ou seja, 5% de biodiesel e 95% de óleo mineral. (BRASIL(b), 2005)

Além de reduzir a dependência externa de combustíveis, o biodiesel apresenta as seguintes vantagens:

- *É biodegradável e não-tóxico;

- *Contribui para a diminuição do efeito estufa, da emissão de materiais particulados e da chuva ácida.

O biodiesel produz uma menor quantidade de gases causadores do efeito estufa, como o caso do dióxido de carbono (CO_2), e o consumo deste também é considerável, uma vez que as oleoginosas o utilizam em seu metabolismo, transformando em material orgânico e liberando gás oxigênio. A diminuição da chuva ácida é devido ao fato da não presença de compostos sulfurados no biodiesel.

A diminuição da emissão desses gases possibilita a utilização dos créditos de carbono visando cumprir o Protocolo de Quioto e o desenvolvimento limpo;

- *Os motores a óleo Diesel exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação, o que faz do biodiesel um bom substituto, prolongando a vida útil dos motores;

- *Redução da poluição nos grandes centros urbanos;

- *O Biodiesel puro (B100) equivale a em torno de 90% do rendimento do Diesel, mas não afeta nem o torque nem a potência dos motores (LOTERO et al., 2005).

Como desafio no crescente interesse pela produção viável de biocombustíveis tem-se o incentivo aos estudos técnicos que forneçam tecnologia acessível a produtos em pequena e grande escala, o que pode ter grande disseminação baseado nas características agropecuárias de cada região do país (SILVA, 2007)

O cálculo do equilíbrio de fases e do equilíbrio químico é de grande importância para cálculo do número de fases e suas composições na mistura. Quando um sistema está em equilíbrio, a energia de Gibbs apresenta um mínimo global. Essa minimização é feita através de uma formulação matemática que utiliza programação linear e o software comercial GAMS[®] 23.1.3, necessário na formulação e resolução de problemas de otimização, e executada em uma máquina Intel Xeon (R) (2,99GB, 2.00GHz).

A metodologia proposta possibilita a utilização de diferentes modelos termodinâmicos. O modelo phi-phi foi escolhido pela simplicidade de se trabalhar com o coeficiente de fugacidade em todas as fases e pela consideração da não-idealidade da fase vapor.

1.1 Objetivo

O objetivo geral deste trabalho é calcular o equilíbrio de fases e o equilíbrio químico através da minimização da energia de Gibbs utilizando o software GAMS® 23.1.3 e programação linear para componentes presentes na produção do biodiesel metílico e etílico. Os sistemas representados pelo modelo são binários, ternários e quaternários e o equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor.

Após a confirmação da representação de dados da literatura, propôs-se a descrição do equilíbrio de fases e do equilíbrio químico para oito tipos de óleos vegetais (algodão, amendoim, canola, coco, girassol, milho, palma e soja). Houve a necessidade da estimativa de várias propriedades físicas não encontradas na literatura e diversos métodos de contribuição de grupos foram selecionados e comparados.

1.2 Estrutura do trabalho

Este trabalho é dividido em capítulos. O capítulo 1 apresenta o cenário atual do biodiesel, suas vantagens e desvantagens, além da motivação para a realização deste trabalho.

O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica sobre óleos, gorduras, o processo de produção do biodiesel, os tipos de óleos e a estimativa de suas propriedades físicas, além dos conceitos de equilíbrio, equação de estado, otimização, programação linear e do software GAMS® 23.1.3.

O capítulo 3 apresenta a metodologia e a modelagem desenvolvida para a obtenção do programa e dos resultados.

O capítulo 4 apresenta os resultados encontrados para biodiesel metílico e etílico.

O capítulo 5 apresenta as conclusões para o trabalho desenvolvido, assim como as sugestões para os trabalhos futuros.

O anexo 1 apresenta o algoritmo utilizado para cálculo das raízes da equação de estado cúbica SRK. Já os apêndices (1-7) presentes neste trabalho trazem as propriedades físicas dos compostos utilizados nos cálculos, tanto estimadas quanto encontradas na literatura, os resultados encontrados para todos os pontos dos sistemas ternários escolhidos para as representações, os dados de conversão e as frações molares encontrados para os diferentes óleos vegetais nos cálculos de equilíbrio termodinâmico e químico, os testes de sensibilidade das propriedades físicas e parâmetros de interação binária presentes nas equações de estado, realizados para os sistemas quaternários, o programa na íntegra desenvolvido em linguagem GAMS[®], e por último o trabalho apresentado no VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (CBTermo 2011).

Capítulo 2

2. Revisão Bibliográfica

A seguir são apresentados os conceitos mais relevantes para o entendimento e realização deste trabalho. A revisão da literatura abrange uma descrição sobre a composição e os tipos de óleos vegetais, o processo de produção de biodiesel, métodos de estimativas de propriedades físicas, assim como conceitos sobre equilíbrio, equação de estado, otimização, programação linear, software GAMS® 3.1.2 e solver CPLEX.

2.1 Óleos, Gorduras e o Processo de Transesterificação na Produção de Biodiesel

Óleos e gorduras são formados principalmente por moléculas de triacilgliceróis (TAGS), diacilgliceróis (DAGS), monoacilgliceróis (MAGS) e ácidos graxos livres (AGL). Além dessas moléculas, possui em torno de 5% de outros materiais, sejam fosfatídeos, metais (como cobre, ferro, cálcio e magnésio), peróxidos e outros produtos de reação de oxidação, pigmentos, esteróis, tocoferóis, ceras e umidade (O'BRIEN, 1998).

Triacilgliceróis (TAGS) são três ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol. Já ácidos graxos livres (AGL) são ácidos carboxílicos que podem variar sua concentração nos óleos dependendo das condições de extração e armazenamento.

Ao se utilizar óleos e gorduras sem nenhum processo de transformação, estes apresentam problemas como alta viscosidade, combustão incompleta, produção de resíduos, peso molecular elevado, entre outros. Assim, os triacilgliceróis devem ser reagidos para serem compatíveis com as máquinas existentes. Dentre os vários métodos, o que deixa as

características do biocombustível obtido muito parecidas com a do diesel, é o processo de transesterificação (MA & HANNA, 1999).

O biodiesel pode ser obtido tanto pela transesterificação de triacilgliceróis (TAGS) como pela esterificação de ácidos graxos livres (AGL) (LOTERO et al., 2005). A reação de transesterificação consiste na reação entre triacilglicerol com álcool, para obtenção de ésteres de ácidos graxos, obtendo-se ainda como subproduto o glicerol, que pode ser utilizado na produção de sabões. A reação de transesterificação pode ser vista como a representada na Figura 1:

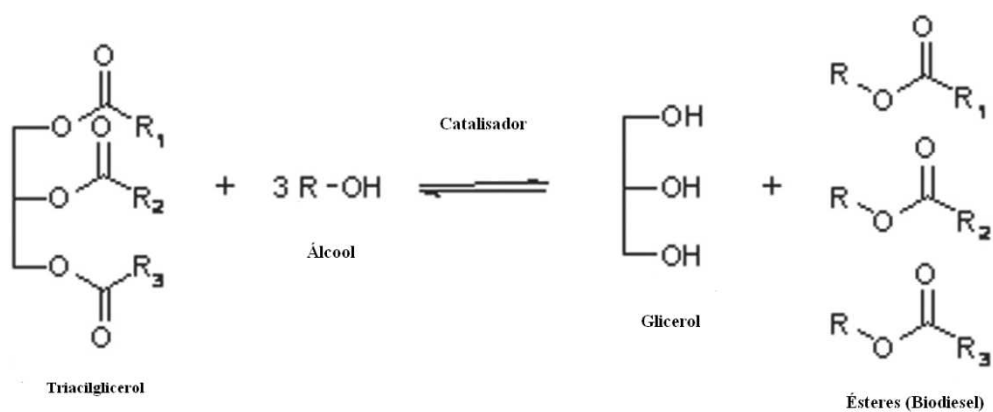


Figura 1. Esquema de uma reação de transesterificação

A esterificação consiste na reação entre o álcool e o ácido graxo formando éster e água, ocorrendo mais rapidamente quando são utilizados alcoóis de peso molecular baixo, uma vez que a presença de grupos volumosos reduz a velocidade da reação (MORRISON & BOYD, 1990). A reação de esterificação pode ser vista como a representada na Figura 2:

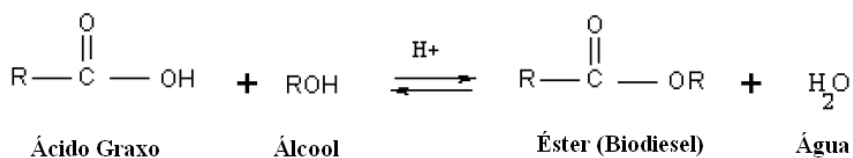


Figura 2. Esquema de uma reação de esterificação

O álcool deve estar em excesso no meio para assim deslocar a reação que é reversível no sentido dos produtos. Os alcoóis mais utilizados são o etanol e o metanol, devido ao baixo custo e maior rendimento. As reações químicas são equivalentes, porém existe uma diferenciação entre os dois tipos de alcoóis, como visto na Tabela 02 abaixo:

Tabela 02: Vantagens dos principais alcoóis (metanol e etanol) utilizados na produção do biodiesel (PARENTE, 2003; POLEDNA, 2010).

Metanol	Etanol
Menor quantidade consumida por litro de biodiesel produzido (cerca de 45% menos)	Produção total feita através de biomassa, ou seja, biocombustível totalmente renovável
Menor preço por Kg em geral no mundo	Grande produção em todo território brasileiro, possibilitando diminuir gastos com transporte de matéria-prima
Menor quantidade necessária em excesso na reação (recuperável)	Produção alcooleira consolidada no país
Menor temperatura de reação (em torno de 60°C se comparado com 85°C em reações com etanol)	Produce biodiesel com maior índice de cetano e lubricidade
Menor tempo de reação (45 minutos, cerca de metade do tempo utilizando etanol)	Menor risco de incêndio no armazenamento da matéria-prima
Menor porcentagem de água, o que diminui a formação de sabão	Não é tóxico
Equipamentos de processo menores na planta	O transporte não é controlado pela Polícia Federal
Produce ésteres com menor afinidade com a glicerina, facilitando a separação	

A água presente no meio, através da hidrólise dos ésteres, pode dificultar a separação do glicerol destes ésteres e aumentar a viscosidade. O processo para separar o glicerol do éster aumenta o custo de produção (MA & HANNA, 1999). A escolha do tipo de catalisador também é de grande importância, uma vez que também pode contribuir para o processo de saponificação.

Catalisadores ácidos são menos sensíveis a quantidade de ácidos graxos livres, e não formam assim sabão, porém sua reação é mais lenta. Para pequenas quantidades de AGL, inferiores 0,5 (m/m), pode-se utilizar catalisadores alcalinos sem maiores prejuízos ao rendimento do processo (FEEDMAN et al., 1984). Em processos não catalíticos, não ocorre interferência de água ou ácidos graxos livres no processo, apresentando bons rendimentos (em torno de 95%) e pequeno tempo de reação, porém, devido a altas temperaturas e pressões, este processo apresenta maior custo energético se comparado com outros processos como os catalíticos.

A temperatura e o tempo de reação para várias reações de transesterificação em presença de metanol foram estudadas por Dermibas (2008), conforme apresentado na Tabela 03 abaixo:

Tabela 03: Comparação entre reações de transesterificação em presença de metanol (DERMIBAS, 2008).

Reação	Temperatura de reação (K)	Tempo de reação (min)
Processos com catálise ácida ou alcalina	303-338	60-360
Processos não catalíticos	523-573	6-12
Processo supercrítico catalítico	523-573	0,5-1,5

No final da reação, os ésteres (biodiesel) devem ser separados da glicerina, dos reagentes em excesso e do catalisador. O glicerol é separado por um processo de decantação ou centrifugação. Em seguida, o catalisador e os reagentes em excesso podem ser retirados por um processo de lavagem com água.

Outro processo de separação também utilizado ocorre na destilação reativa, especialmente utilizada para equilíbrio limitado e reações consecutivas. Esta destilação é importante porque pode retirar produtos finais ou intermediários.

Muitas vezes co-solventes são adicionado para facilitar a separação, como é o caso do hexano. Por causa da alta solubilidade do biodiesel em hexano e do glicerol na água, o biodiesel e o glicerol são separados e podem ser isolados por processos como destilação ou evaporação flash dos seus respectivos solventes (TIZVAR et al., 2008)

Comparando-se óleos brutos e os mesmos óleos, porém refinados, chega-se a conclusão que o rendimento é maior nos refinados, uma vez que o processo retira a quantidade de ácidos graxos livres e fósforo (FEEDMAN et al.,1984). Alguns exemplos desse rendimento para alguns tipos de óleo podem ser vistos na Tabela 04:

Tabela 04: Tipos de óleos e seus rendimentos de Ésteres Metílicos (FEEDMAN et al.,1984).

Óleo	Tipo	Rendimento de Ésteres Metílicos (wt. %)
Amendoim	Bruto	67
	Refinado	95
Soja	Bruto	83
	Refinado	98
Algodão	Bruto	84
	Refinado	93
Girassol	Bruto	81
	Refinado	97

2.2 Tipos de Óleos Vegetais

Os óleos vegetais escolhidos para cálculo neste trabalho levam em consideração o cenário mundial da produção de biodiesel. Mais de 95% da produção mundial de biodiesel utiliza óleos vegetais comestíveis (GUI et al., 2008). Se destacam na produção de biodiesel o óleo de canola e de soja nos EUA, óleo de palma na Malásia, óleo de canola na Europa e óleo de milho (Yusuf et al., 2011). Outros óleos comumente utilizados são: óleo de girassol, babassu, mamona, algodão, amendoim, linhaça e gergelim. (LOPES & STEIDLE NETO, 2011)

Além do cenário mundial de produção de biodiesel, na escolha dos óleos vegetais a serem trabalhados levou-se em consideração uma possível comparação entre suas diferentes composições e a disponibilidade da composição de triacilgliceróis na literatura, necessária aos cálculos. Um bom exemplo é o óleo de coco, que possui altas concentrações de ácido láurico, o que o diferencia dos outros óleos escolhidos e possibilita uma boa comparação do equilíbrio termodinâmico e químico estudado.

A nomenclatura dos principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais conforme a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), que estabelece normas e padrões para nomes de compostos e elementos químicos, pode ser vista na Tabela 05. Já a composição dos principais óleos vegetais utilizados na produção do biodiesel em porcentagem de ácidos graxos (m/m) pode ser vista na Tabela 06 a seguir.

Diferentes rendimentos de produção de óleo por área podem ser obtidos para cada tipo de vegetal. A Palma ou Dendê e o Coco apresentam elevada produtividade, cerca de 1800 Kg de óleo por hectare. Já o Amendoim apresenta produção de 800Kg/hectare e a Soja, o Girassol e a Canola tem uma faixa de 500 a 600 Kg/hectare. O milho fica com o intervalo de 200 a 300Kg/hectare e por último o algodão, com a menor produção apresentada (MOURAD, 2006).

A seguir destacam-se os principais óleos vegetais utilizados na produção do biodiesel e suas características.

Tabela 05: Nomenclatura IUPAC para os principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais (CRC, 2004-2005).

Nomenclatura IUPAC	Fórmula	Nome Técnico	n:l
Butanoico	$C_4H_8O_2$	Butírico	4:0
Hexanoico	$C_6H_{12}O_2$	Capróico	6:0
Octanoico	$C_8H_{16}O_2$	Caprílico	8:0
Decanoico	$C_{10}H_{20}O_2$	Cáprico	10:0
Dodecanoico	$C_{12}H_{24}O_2$	Láurico	12:0
Tetradecanoico	$C_{14}H_{28}O_2$	Mirístico	14:0
Hexadecanoico	$C_{16}H_{32}O_2$	Palmítico	16:0
Octadecanoico	$C_{18}H_{36}O_2$	Esteárico	18:0
Eicosanoico	$C_{20}H_{40}O_2$	Aráquico	20:0
Docosanoico	$C_{22}H_{44}O_2$	Behênico	22:0
Tetracosanoico	$C_{24}H_{48}O_2$	Lignocérico	24:0
Hexacosanoico	$C_{26}H_{52}O_2$	Cerótico	26:0
Octacosanoico	$C_{28}H_{56}O_2$	Montânico	28:0
cis-9-Hexadecenoico	$C_{16}H_{30}O_2$	Palmitoléico	16:1
cis-9-Octadecenoico	$C_{18}H_{34}O_2$	Oléico	18:1
cis-9-Eicosenoico	$C_{20}H_{38}O_2$	Gadoléico	20:1
cis-13-Docosenoico	$C_{22}H_{42}O_2$	Erúcico	22:1
cis-15-Tetracosenoico	$C_{24}H_{46}O_2$	Nervônico	24:1
cis,cis-9,12-Octadecadienoico	$C_{18}H_{32}O_2$	Linoléico	18:2
cis-9,12-Eicosenoico	$C_{20}H_{36}O_2$	Gadolênico	20:2
13,16-Docosadienoico	$C_{22}H_{40}O_2$	Docosadienóico	22:2
cis,cis,cis-9,12-15-Octadecatrienoico	$C_{18}H_{30}O_2$	Linolênico	18:3
5,8,11,14-Eicosatetraenoico	$C_{20}H_{32}O_2$	Araquidônico	20:4

Tabela 06: Tipos de óleos e sua composição em ácidos graxos (%m/m) (BRATNAGAR et al., 2009; FIRESTONE, 1999; HUI, 1996; MERÇOM, 2010; O'BRIEN, 1998)

Ácido Graxo		Óleo							
Nome usual		milho	algodão	soja	coco	girassol	canola	amendoim	palma
C6:0	Ácido Capróico (Co)	-	-	-	0,0 - 0,6	-	-	-	-
C8:0	Ácido Caprílico (Cp)	-	-	-	4,6 - 9,4	-	-	-	-
C10:0	Ácido Cáprico (C)	-	-	-	5,5 - 7,8	-	-	-	-
C12:0	Ácido Láurico (L)	-	0,0 - 0,2	0,0 - 0,1	45,1 - 50,3	-	-	0,0 - 0,1	0,1 - 1,0
C14:0	Ácido Mirístico (M)	0,1	0,5 - 2,0	0,0 - 0,2	16,8 - 20,6	0,0 - 0,1	0,0 - 0,2	0,00 - 0,1	0,9 - 1,5
C16:0	Ácido Palmítico (P)	10,9	17,0 - 29,0	9,7 - 13,3	7,7 - 10,2	6,0 - 7,8	3,3 - 6,0	6,0 - 15,5	41,8 - 46,8
C16:1 (9)	Ácido Palmitoleico (Po)	0,2	0,0 - 1,5	0,0 - 0,2	-	2,6 - 3,2	0,1 - 0,6	0,0 - 1,0	0,1 - 0,3
C18:0	Ácido Estearico (S)	0,1	2,1 - 4,0	3,0 - 5,4	2,3 - 3,8	2,5 - 7,0	1,1 - 2,5	1,9 - 6,5	4,2 - 5,1
C18:1 (9)	Ácido Oleico (O)	25,4	13,0 - 44,0	17,7 - 28,5	5,4 - 9,9	26,4 - 50,9	52,0 - 67,0	36,0 - 72,0	37,3 - 40,8
C18:2 (9,12)	Ácido Linoleico (Li)	59,6	33,0 - 58,3	49,8 - 57,1	0,8 - 2,5	0,0 - 67,5	16,0 - 25,0	13,0 - 45,0	9,1 - 11,0
C18:3 (9,12,15)	Ácido Linolênico (Ln)	1,2	0,0 - 2,1	5,5 - 9,5	0,0 - 0,2	0,0 - 0,8	6,0 - 14,0	0,0 - 0,1	0,0 - 0,6
C20:0	Ácido Araquídico (A)	0,4	0,2 - 0,5	0,1 - 0,6	0,0 - 0,2	0,0 - 0,4	0,2 - 0,8	1,0 - 2,5	0,2 - 0,7
C20:1	Ácido Gadoléico (G)	-	0,0 - 0,1	0,0 - 0,3	-	0,0 - 0,1	0,1 - 3,4	0,5 - 2,1	-
C20:2	Ácido Gadolênico (Gn)	-	0,0 - 0,1	0,0 - 0,1	-	-	0,0 - 0,1	-	-
C22:0	Ácido Behênico (Be)	0,1	0,0 - 0,6	0,3 - 0,7	-	0,0 - 0,7	0,0 - 0,5	1,5 - 4,8	-
C22:1	Ácido Erúcico (E)	-	0,0 - 0,3	0,0 - 0,3	-	-	0,0 - 4,7	0,0 - 0,3	-
C22:2	Ácido Docosadienóico (Do)	-	0,0 - 0,1	-	-	-	0,0 - 0,1	-	-
C24:0	Ácido Lignocérico (Lg)	-	0,0 - 0,1	0,0 - 0,4	-	-	0,0 - 0,2	1,0 - 2,5	-
C24:1	Ácido Nervônico (Ne)	-	-	-	-	-	0,0 - 0,4	0,0 - 0,3	-

Na Tabela 06, Cn:m, n representa o número de carbono e m é o número de ligações duplas. A localização da ligação dupla está entre parênteses.

2.2.1 Óleo de Algodão

O óleo de Algodão é obtido da semente da planta *Gossypium hirsutum*. O óleo puro apresenta coloração vermelha devido a presença de componentes não-glicerídicos, como o gossipol (O'BRIEN, 1998). O Brasil é o segundo maior exportador de óleo de algodão do mundo (ABIOVE,2010). A cultura destaca-se mais na região Nordeste do país, em especial para os pequenos e médios produtores, tendo assim importância social e econômica. As sementes são o subproduto do beneficiamento de separação da fibra e podem fornecer outros subprodutos como resíduos da extração do óleo, torta e farelo, que são ricos em proteínas de boa qualidade e utilizados no preparo de rações (EMBRAPA, 2010). A composição do óleo de algodão em termos de ácidos graxos livres pode variar em torno de 3,5% (FIRESTONE, 1999). As porcentagens (m/m) dos principais TAGS para cada grupo, estimado por Ceriani (2005), podem ser vistas na Tabela 07.

Ceriani (2005) estimou a composição provável dos TAGS para os óleos de Algodão, Coco, Girassol, Palma, e Soja, a partir da composição mássica de ácidos graxos, baseando-se no método estatístico sugerido por ANTONIOSI FILHO et al. (1995), que utiliza a distribuição dos ácidos graxos ao acaso entre as três posições da molécula de glicerol. Porcentagens (m/m) menores que 0,05 foram desconsideradas. O método se mostrou eficiente, comparando com outros métodos estatísticos e também cromatográficos.

Tabela 07: Principal TAG de cada grupo para o Óleo de Algodão (%m/m) (CERIANI, 2005).

Óleo de Algodão		
Grupo ^a	Principal TAG ^b	% (m/m)
46:1	LOP	0,09
48:1	PPoP	0,06
50:1	POP	3,67
52:1	POS	0,54
54:1	POA	0,07
46:2	LLiP	0,26
48:2	MLiP	1,16
50:2	PLiP	13,74
52:2	PLiS	3,91
54:2	PLiA	0,39
48:3	LOLi	0,19
50:3	PPoLi	1,93
52:3	POLi	14,30
54:3	SOLi	1,31
56:3	OLiA	0,09
48:4	LLiLi	0,23
50:4	MLiLi	1,11
52:4	PLiLi	26,58
54:4	SLiLi	4,75
56:4	LiLiA	0,17
52:5	PoLiLi	1,30
54:5	OLiLi	10,43
54:6	LiLiLi	12,88
54:7	LiLiLn	0,28

^aO Grupo representa a isomeria do TAG e a dupla ligação. Exemplo: 50:1 significa 50 carbonos nos ácidos graxos e uma dupla ligação (CERIANI, 2005).

2.2.2 Óleo de Amendoim

O óleo de Amendoim é obtido da leguminosa *Papilionaceous flowers*. A produção no Brasil teve grande importância a partir dos anos 70, ocupando papel de destaque no

suprimento interno de óleo vegetal e na exportação de subprodutos. Nos últimos anos, vem ocorrendo grande expansão da área cultivada e da produção. A composição do óleo de Amendoim em termos de ácidos graxos livres pode variar em torno de 0,02 e 0,6% (HUI, 1996). As porcentagens (m/m) dos principais TAGS para cada grupo podem ser vistas na Tabela 08:

Tabela 08: Principal TAG de cada grupo para o Óleo de Amendoim (%m/m)
(KARLESKIND, 1996).

Óleo de Amendoim	
Principal TAG	% (m/m)
LiLiLi	2,00
OLiLi	18,30
PLiLi	5,10
LiLiG	0,40
OOLi	19,40
SLiLi	1,40
POLi	12,90
PPLi	2,90
OOO	11,80
SOLi	3,00
POO	6,70
PPO	2,30
SOO	1,50
PSO	2,20
*	10,00

* porcentagem de triacilgliceróis com C₂₀, C₂₂ e C₂₄

2.2.3 Óleo de Canola ou Colza

O óleo de Canola é obtido do cultivo das espécies, *Brassica napus* e *Brassica campestris*. A canola é a terceira oleaginosa mais importante no agronegócio mundial, atrás da soja e do milho. No Brasil, a canola foi introduzida em 1974 no Rio Grande de Sul e apresenta vantagens para os sistemas de cultivo, uma vez que pode ser utilizada em rotações de cultura, por cobrir o solo e assim o proteger do intemperismo durante o inverno,

evitar a evaporação da água e a competir com as plantas daninhas (TOMM, 2006). O teor de óleo na semente é em torno de 40 a 46% (CARRARO, 1993). A composição do óleo de Canola em termos de ácidos graxos livres pode variar em torno de 1,2% e possui 99,376% (m/m) de TAGS (HUI, 1996). As porcentagens (m/m) dos principais TAGS para cada grupo podem ser vistas na Tabela 09:

Tabela 09: Principal TAG de cada grupo para o Óleo de Canola sem presença de ácido erúico (%m/m) (KARLESKIND, 1996).

Óleo de Canola	
Principal TAG	% (m/m)
LiLiLn	0,80
OLnLn	0,70
LiLiLi	2,20
OLiLn	4,70
PLiLn	1,00
OLiLi	9,10
OOLn	8,20
PLiLi	2,00
POLn	1,60
OOLi	22,90
POLn	6,70
OLiG	1,70
OOO	26,10
SOLi	2,10
POO	6,30
PPO	1,70
SOO	2,10

2.2.4 Óleo de Coco

O óleo de Coco é obtido do fruto do coqueiro, *Cocos nucifera*. As maiores plantações no Brasil encontram-se na faixa litorânea do nordeste, que contribui com aproximadamente 81% da produção nacional (MOURAD, 2006). A composição do óleo de Coco em termos de ácidos graxos livres pode variar em torno de 2,25% e possui 93,75% (m/m) de TAGS (LONCIN et al., 1962 apud CERIANI, 2005) As porcentagens (m/m) dos principais TAGS para cada grupo podem ser vistas na Tabela 10:

Tabela 10: Principal TAG de cada grupo para o Óleo de Coco (%m/m) (CERIANI, 2005).

Óleo de Coco		
Grupo	Principal TAG	% (m/m)
24:0	CpCpCp	0,13
26:0	CoCpL	0,43
28:0	CpCpL	1,64
30:0	CpCL	2,99
32:0	CpLL	8,36
34:0	CpLM	10,09
36:0	LLL	17,39
38:0	LLM	15,34
40:0	LLP	11,22
42:0	LMP	6,41
44:0	LMS	2,84
46:0	LPS	1,05
48:0	MPS	0,30
50:0	PPS	0,07
34:1	CpCpO	0,20
36:1	CpCO	0,41
38:1	CpLO	1,89
40:1	CLO	1,89
42:1	LLO	5,09
44:1	LMO	3,44
46:1	LPO	2,11
48:1	MPO	0,93
50:1	MSO	0,27
52:1	PSO	0,07
34:2	CpLiCp	0,05
36:2	CpCLi	0,10
38:2	CpLiL	0,46
40:2	CLiL	0,46
42:2	LLLi	1,26
44:2	LMLi	0,96
46:2	LPLi	0,60
48:2	LOO	0,79
50:2	MOO	0,27
52:2	POO	0,11
48:3	LOLi	0,28
50:3	MOLi	0,10

2.2.5 Óleo de Girassol

O óleo de Girassol é obtido da semente da planta *Helianthus annuus*. O óleo puro apresenta coloração alaranjada e depois do refino a coloração é amarelada como a de muitos óleos (O'BRIEN, 1998). Não há data precisa do início do cultivo de girassol no Brasil, mas provavelmente se deu na época da colonização. A composição do óleo de Girassol em termos de ácidos graxos livres pode variar em torno de 2,76% (RESCORLA & CARBAHAN, 1936) e possui 98,3 % (m/m) de TAGS (FERNÁNDEZ-RONCO, 2010). As porcentagens (m/m) dos principais TAG para cada grupo podem ser vistas na Tabela 11:

Tabela 11: Principal TAG de cada grupo para o Óleo de Girassol (%m/m) (CERIANI et al., 2008).

Óleo de Girassol	
Principal TAG	% (m/m)
PPO	0,26
PSO	0,30
SSO	0,11
PPLi	0,63
PSLi	0,61
OPO	1,35
SSLi	0,18
OSO	0,82
PBeLi	0,22
OBeO	0,25
OMLi	0,10
OPLi	6,00
OSLi	3,49
OOO	1,93
OALi	0,30
OBeLi	0,63
OLgLi	0,20
LiPLi	7,14
OOLi	17,62
LiBeLi	0,74
OLiLi	31,84
LiLiG	0,17
LiLiLi	25,01
LiLiLn	0,11

2.2.6 Óleo de Milho

O óleo de Milho é obtido do fruto da planta *Zea mays*. A cultura do milho é das mais antigas. Provas arqueológicas e geológicas determinaram o cultivo há pelo menos 5000 anos. O Brasil é o terceiro produtor do mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos e da China. A produção mundial em 2000 foi em torno de 590 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2010). A composição do óleo de Milho em termos de ácidos graxos livres pode variar em torno de 0,8% e possui em torno de 98% (m/m) de TAGS (NOUREDDINI et al., 2009). As porcentagens (m/m) dos principais TAG para cada grupo podem ser vistas na Tabela 12:

Tabela 12: Principal TAG de cada grupo para o Óleo de Milho (%m/m) (KARLESKIND, 1996).

Óleo de Milho	
Principal TAG	% (m/m)
LiLiLn	1,60
LiLiLi	26,50
OLiLi	22,90
PLiLi	16,80
OOLi	9,90
POLi+SLiLi	12,30
PPLi	2,10
OOO	2,60
SOLi+POO	4,80
PPO	0,30

2.2.7 Óleo de Palma ou Dendê

O óleo de Palma é obtido do fruto da Palma, *Elaeisis guineensis*. Tem como característica a coloração alaranjada devido ao teor de carotenos e possui alto teor de ácido palmítico, o que o difere dos demais óleos (O'BRIEN, 1998). Dos seus frutos são extraídos

dois tipos de óleos: o de palma, retirado da polpa e o de palmiste, obtido da amêndoa. Além desses óleos, obtém-se a torta de palmiste como subproduto resultante do processo de extração do óleo (SANTOS, 2005). O óleo extraído da polpa do fruto é conhecido como azeite-de-dendê e é utilizado puro, com sabor doce, cheiro forte e alta viscosidade, bastante utilizado na culinária. No Brasil, as maiores plantações estão concentradas no Pará, no Amazonas, no Amapá e na Bahia (MOURAD, 2006). Sua composição em termos de ácidos graxos livres pode variar em torno de 2 e 3% (CHUAN HO, 1976). As porcentagens (m/m) dos principais TAGS para cada grupo podem ser vistas na Tabela 13:

Tabela 13: Principal TAG de cada grupo para o Óleo de Palma (%m/m) (CERIANI, 2005).

Óleo de Palma		
Grupo	Principal TAG	% (m/m)
44:0	LPP	0,41
46:0	MPP	0,59
48:0	PPP	5,11
50:0	PPS	1,28
52:0	PSS	0,16
44:1	LOM	0,08
46:1	LOP	1,79
48:1	MOP	2,78
50:1	POP	33,73
52:1	POS	5,66
54:1	POA	0,49
46:2	LLiP	0,44
48:2	MLiP	1,09
50:2	PLiP	9,19
52:2	POO	19,32
54:2	SOO	1,63
56:2	OOA	0,07
48:3	LOLi	0,23
50:3	MOLi	0,38
52:3	POLi	8,85
54:3	OOO	3,23
52:4	PLiLi	1,11
54:4	OOLi	1,93
54:5	OLiLi	0,45

2.2.8 Óleo de Soja

O óleo de soja é obtido dos grãos de Soja, *Glycina máxima*, e é encontrada em muitos países do mundo. Sua produção está entre as maiores entre os óleos vegetais devido ao baixo custo. A soja é utilizada como alimento por seu alto teor de proteínas, vitaminas, minerais e fibras. A soja apresentou produção mundial de 263,7 milhões de toneladas na safra (2010/2011), sendo o Brasil o segundo maior produtor do grão (75,0 milhões de toneladas na mesma safra) (EMBRAPA, 2011). É uma das culturas mais antigas no mundo. Chegou ao Brasil vinda dos Estados Unidos em 1882 (EMBRAPA, 2010). Atualmente o Brasil é o segundo maior produtor do mundo ficando atrás apenas dos Estados Unidos. A composição em termos de ácidos graxos livres pode variar em torno de 0,7% e possui 99,30% (m/m) de TAGS (MAZA et al., 1992). As porcentagens (m/m) dos principais TAGS para cada grupo podem ser vistas na Tabela 14:

Tabela 14: Principal TAG de cada grupo para o Óleo de Soja (%m/m) (CERIANI, 2005).

Óleo de Soja		
Grupo	Principal TAG	% (m/m)
50:1	POP	0,78
52:1	POS	0,82
54:1	SOS	0,31
56:1	POBe	0,15
58:1	POLg	0,10
50:2	PLiP	1,44
52:2	POO	3,94
54:2	SOO	1,86
56:2	PLiBe	0,46
58:2	OOBe	0,36
60:2	OOLg	0,14
50:3	PLnP	0,16
52:3	POLi	9,16
54:3	SOLi	6,75
56:3	OLiA	0,72
58:3	OLiBe	0,66
60:3	OLiLg	0,31
52:4	PLiLi	9,28
54:4	OOLi	15,41
56:4	LiLiA	0,77
58:4	LiLiBe	0,77
60:4	LiLiLg	0,30
52:5	PLiLn	1,84
54:5	OLiLi	21,56
56:5	LiLiG	0,40
58:5	LiLiE	0,32
60:5	LiLnLg	0,06
52:6	PLnLn	0,10
54:6	LiLiLi	16,29
56:6	LiLiGn	0,13
54:7	LiLiLn	4,21
54:8	LiLnLn	0,44

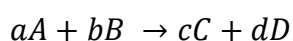
2.3 Equilíbrio Termodinâmico

Processos na indústria química colocam fases, que são regiões homogêneas da matéria, com diferentes composições em contato e a quantidade de transferência de massa, a temperatura, a pressão e a composição das fases precisam ser conhecidas nessas situações. As fases mais comuns presentes nesses processos são o líquido e o vapor, embora sistemas líquido-líquido, vapor-sólido e líquido-sólido também podem ser encontrados (SMITH et al., 2007).

Um sistema isolado, constituído de fases líquida e vapor em contato direto, após certo tempo atinge um estado final onde a temperatura, a pressão e a composição das fases permanecem fixos. No entanto, a nível microscópico, as condições não estão estáticas, pois moléculas com velocidades suficientemente altas posicionadas na proximidade da interface superam as forças superficiais e passam para a outra fase. Contudo, a taxa média de passagem das moléculas é a mesma nas duas direções, não havendo então transferência líquida de matéria entre as fases (SMITH et al., 2007).

A transformação de matérias-primas em produtos de maior valor através de reações químicas é de grande importância. A taxa e a conversão no equilíbrio dependem da temperatura, da pressão e da composição dos reagentes. Frequentemente, uma taxa de reação aceitável é atingida somente com a presença de um catalisador adequado. Essa taxa influencia diretamente o projeto do reator, porém as condições operacionais são influenciadas grandemente pelo equilíbrio químico, pois através deste se otimiza o processo (SMITH et al., 2007).

A quantidade de uma substância em um sistema pode ser medida pelo número de moles deste componente. Seja a reação definida pela equação estequiométrica como a seguir:



A variação do número de moles, transformados durante a reação, é diretamente proporcional ao grau de avanço da reação.

O grau de avanço da reação indica percentualmente o quanto ela avança até atingir o equilíbrio e é dado pelo quociente entre a quantidade de mols de alguns dos reagentes que foram consumidos até atingir o equilíbrio e a sua quantidade inicial. O número encontrado deve estar entre zero e 1. Se o grau de avanço for zero a reação não aconteceu e se for 1, a reação foi completa. Nesses dois casos não há equilíbrio.

O equilíbrio químico é importante para prever o comportamento de fases de um fluido para um grande número de processos de separação. A simulação de processos precisa ser eficiente para prever o número correto de fases que existe no equilíbrio e a distribuição destes componentes em cada fase. A termodinâmica, em especial a energia de Gibbs pode descrever estas condições a temperaturas e pressões constantes. Uma das dificuldades associadas com a minimização da energia de Gibbs é determinar previamente o número de fases a ser considerado (MCDONALD & FLOUDAS, 1995).

Os métodos termodinâmicos para esse cálculo do correto número de fases no equilíbrio e sua composição podem ser calculados de duas maneiras principais: através da abordagem de resolução de equação ou minimização da energia de Gibbs (TEH & RANGAIAH, 2002). Porém entre as várias soluções para satisfazer igualdades de fugacidades ou potenciais químicos, somente uma solução minimiza a energia de Gibbs e satisfaz a segunda lei da termodinâmica (IGLESIAS-SILVA et al., 2003). As técnicas mais antigas para equilíbrios mais complexos sofriam com problemas de convergência, requeriam uma boa estimativa da composição como ponto inicial ou se limitavam para sistema com um número pequeno de componentes predominantes (NAPHTALI, 1959).

Vários são os estudos na área de otimização da energia de Gibbs. Segundo Iglesias-Silva et al. (2003), os métodos envolvem principalmente três algoritmos: o processo do plano ou linha tangente sugerido por Michelsen (1982), o método de máxima área desenvolvido por Eubank (1992) e Elhassan et al. (1996; 1998) e o método de área igual desenvolvido por Eubank & Hall (1995); Shye et al. (1996) e Hanif et al. (1996).

Além dos citados, existem outras linhas de pesquisas desenvolvidas, como o método de homotopia contínua, desenvolvido por Sun & Seider (1995) e o modelo de McDonald & Floudas (1995) utilizando modelos de coeficiente de atividade (HUA et al., 1996).

São muitas as metodologias encontradas na literatura para representação de sistemas binários e ternários em equilíbrio termodinâmico com componentes que envolvem a produção de biodiesel. Porém não foram encontradas na literatura representações de sistemas quaternários em equilíbrio termodinâmico e equilíbrio de fases para estes sistemas. Como exemplo, temos na literatura o trabalho de Oliveira et al. (2010), que calculou o equilíbrio líquido-vapor entre diferentes ésteres em presença de metanol, utilizando a equação de estado CPA (do inglês: Cubic-Plus-Association equation of state). Já Oliveira et al. (2011) encontrou o ponto de bolha para sistemas binários contendo éster e álcool, glicerina e álcool e glicerina e água, além do equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários contendo éster, álcool e glicerol, comparando UNIFAC (do inglês: Universal Quasichemical Model), SRK com regra de mistura de Van der Waals e Huron-Vidal, PSRK (Soave-Redlich-Kwong Preditivo), PR (Peng- Robinson) e CPA. Shimoyama et al. (2008) trás a modelagem de equilíbrio líquido-vapor entre éster e álcool utilizando SRK com regra de mistura de Wong-Sandler. Já para equilíbrio líquido-líquido exclusivamente, Machado et al. (2011) trás a representação de sistemas contendo biodiesel, álcool e glicerina utilizando o modelo de NRTL (do inglês: non-random two-liquid). Mesquita et al. (2011) trás a representação de dados entre a mesma classe de componentes e utilizando também o modelo de NRTL.

2.4 Otimização

A otimização consiste em escolher a melhor solução dentro de certo critério e de certas restrições. Existem várias técnicas que podem ser aplicadas a uma variedade de problemas. Alguns exemplos de utilização: ajuste de curvas, integração energética, síntese de processos, planejamento de produção, formulação de produtos, cálculo do equilíbrio químico, entre outros (GUIRARDELLO, 2006).

Como projetos envolvem custo e muitas vezes a matéria-prima pode ser escassa, a otimização se torna ainda mais imprescindível.

2.4.1 Programação Linear

Programação Linear é uma das técnicas de otimização mais utilizadas e uma das mais eficazes. O termo foi inserido pela primeira vez por Geoge Dantzig em 1947 ao se referir a um problema onde a função objetivo e as restrições eram lineares (EDGAR et al., 2001).

A maioria dos problemas matemáticos envolvem muitas variáveis, equações e desigualdades. Uma solução deve não unicamente satisfazer estas restrições, mas também alcançar o extremo da função objetivo, seja para maximizar o lucro ou minimizar o custo. Com a ajuda de modernos softwares pode-se resolver problemas de programação linear com muitas variáveis e restrições (EDGAR et al., 2001).

2.4.2 Convexidade

Uma região convexa pode ser definida como a região onde todo o segmento de uma reta, ou seja, entre dois pontos quaisquer, está presente em seu interior. A região formada

pelo conjunto de pontos que satisfazem as restrições é chamada região factível (EDGAR et al., 2001).

Quando a convexidade é assumida, muitos resultados significativos podem ser obtidos, incluindo dizer se o ponto encontrado é o mínimo procurado, ou que o mínimo local também é o mínimo global (EDGAR et al., 2001).

A região convexa pode ser vista como na Figura 3:

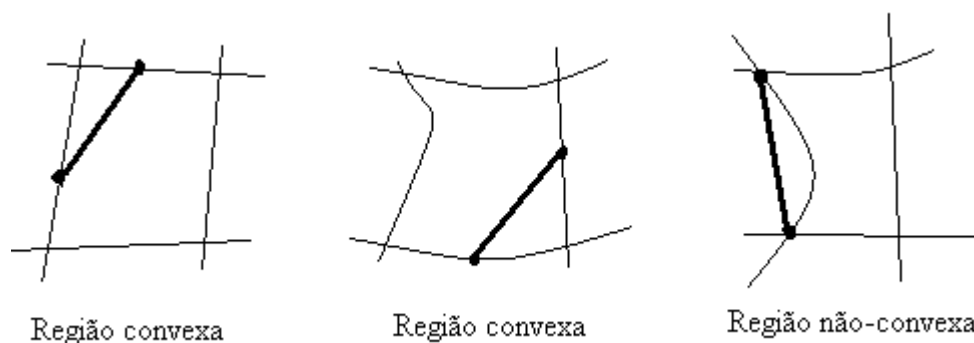


Figura 3. Representação da região convexa

2.5 GAMS (General Algebraic Model System)

A programação matemática pode ser dividida em três grandes etapas. A primeira é o desenvolvimento da representação de alternativas para a qual a solução ótima é selecionada. A segunda é a formulação de um programa matemático que envolve variáveis discretas e contínuas para a seleção de configurações e níveis de operação, respectivamente. A terceira é a solução do modelo de otimização, onde a solução ótima é determinada. A formulação e a solução da maioria dos tipos de programação matemática podem ser feitas eficientemente com sistemas de modelagem com o GAMS (GROSSMANN et al., 1999).

O Software GAMS (General Algebraic Model System) é bastante utilizado na construção e solução de grandes e complexos modelos de programação matemática, sendo de fácil compreensão e oferecendo grandes recursos.

Seu uso costuma melhorar e agilizar a modelagem do sistema. Utiliza linguagem de programação no qual expressões concisas, generalizações e portabilidade são facilmente mantidas, além de conseguir rastrear erros e detalhes de programação.

Nos anos 50 e 60 com o desenvolvimento de algoritmos e códigos de computador para desenvolver grandes problemas de programação matemática gerou um progresso considerável nessa área. Anteriormente, cada modelo exigia muitas horas de análise e tempo de programação para organizar os dados e escrever o programa que seria transformado em dados na forma requerida pelo programa de otimização. O GAMS surgiu de experiências frustradas de um grupo de modeladores econômicos do Banco Mundial, que trabalhavam em FORTRAN, o que trazia grandes dificuldades.

2.6 Cplex

O GAMS pode ser implementado utilizando-se o Cplex, que é um solver que permite que os usuários combinem a alta capacidade de modelagem do GAMS com o poder de otimização do Cplex. Foi desenvolvido para resolver grandes e difíceis problemas rapidamente e com a mínima intervenção dos usuários.

Possui dentro da área de programação linear, várias alternativas de algoritmos, mas a maioria é resolvido pelo algoritmo dual simplex. Entre outras vantagens, tem-se que muitos problemas de programação linear requerem um uso intensivo de memória, e o Cplex lida bem com isso, avisando se a memória está limitada (THE GAMS SYSTEM, 2010).

2.7 Cinética da reação

Em reações de transesterificação de óleos e gorduras, em presença de álcool e catalisadores básicos ou ácidos, três consecutivas e reversíveis reações ocorrem. Diacilgliceróis (DAGS) e monoacilgliceróis (MAGS) são os produtos intermediários formados (NOUREDDINI & ZHU, 1997). Existem alguns estudos na literatura da cinética de transesterificação de óleos vegetais e gorduras, como o feito por Freedman et al. (1986) para o óleo de soja e o feito por Vicente et al. (2005) para o óleo de girassol.

Noureddini & Zhu (1997) e Vicente et al. (2005) mostram conversões de triacilgliceróis (TAGS) em éster em torno de 90 a 100% para razões molares (metanol:óleo) de 6:1 para o óleo de soja refinado e branqueado e para o óleo de girassol refinado, respectivamente. Estes dados envolvendo a produção de biodiesel e levando-se em consideração a cinética da reação são importantes neste trabalho de modo a comparar os resultados obtidos no cálculo do equilíbrio químico que será apresentado, onde encontra-se o valor de conversão para o tempo máximo de reação.

2.8 Estimativa das propriedades físicas

Na modelagem desenvolvida, a inserção de dados de propriedades físicas dos componentes presentes na produção de biodiesel é necessária para o cálculo. Nem todas as propriedades físicas para ácidos graxos, ésteres, óleos e biodiesel estão disponíveis na literatura. Para tanto, pode-se utilizar métodos de estimativa como as de contribuição de grupos. Vários métodos capazes desta estimativa foram selecionados e houve uma comparação entre os resultados obtidos por eles e os dados experimentais existentes na literatura, como para alguns ácidos graxos e ésteres. Para as propriedades físicas que apresentam dados experimentais na literatura, a presença de menor desvio determinou quais seriam os usados para a estimativa dos dados não presentes na literatura.

Como o componente que é maioria nos óleos vegetais são os triacilgliceróis, com porcentagens que variam em torno de 95%, este trabalho utiliza como boa aproximação o uso das propriedades físicas apenas para os triacilgliceróis.

Existem muitos métodos na literatura, como o método desses autores: Lyndersen (1955), Ambrose (1978,1979), Fedor (1982) e Benson (1968), relatados por Reid et al. (1987), Joback & Reid (1987), Reid et al. (1987), Somayajulu (1994), Constatinou & Gani (1994), Vetere (1995), Marrero & Gani (2001), Han & Peng (1993), Rihani & DoiSwamy (1965), Constatinou et al. (1995) e Tu (1995).

Díaz-Tovar et al. (2011) calcularam a temperatura de ebulição, entalpia de formação e propriedades críticas utilizando o método Marrero & Gani (2001) e Gani et al. (2005) para 65 triacilgliceróis, 29 ácidos graxos e ésters (29 metílicos e 29 etílicos). Araújo & Meireles (2000) calcularam as propriedades críticas usando os métodos de Ambrose(1978, 1979), Joback & Reid (1987), Somayajulu (1994), Dorhn (1992, Contantinou & Gani (1994) e para o fator acêntrico os métodos de Vetere (1995), Han & Peng (1993), Constatinou et at.(1995) e Tu (1995) para 10 ácidos graxos (C-1 to C-10). Lapuerta et al. (2010) calculou a entalpia de formação usando os métodos de Joback & Reid (1987), Benson (1968) e o método de Gaussian, reportado por Baboul et al.(1999) para 64 ésteres metílicos e etílicos. Anand et al. (2011) calcularam a temperatura crítica usando o método

de Fedor(1982), as propriedades críticas usando os métodos de Joback & Reid (1987), Lyndersen (1972), Constantinou & Gani (1994) e Klincewixz (1984) e o fator acêntrico usando Reid et al. (1987), Constantinou et al. (1995) para 10 tipos de biodiesel.

Este trabalho optou por alguns deles que são os mais usados atualmente e testados por outros autores, como visto na Tabela 15 a seguir:

Tabela 15: Propriedades físicas estimadas e os métodos utilizados

Métodos Utilizados	Propriedades Físicas
Joback & Reid (1987)	$T_b, T_c, P_c, V_c, \Delta_f G^0, \Delta_f H^0$ e cp^0
Marrero & Gani (2001)	$T_b, T_c, P_c, V_c, \Delta_f G^0$ e $\Delta_f H^0$
Fedors, reportado por Reid et al. (1987)	T_c
Tu (1995)	
Constantinou et al. (1995)	
Han & Peng (1993)	ω
Reid et al. (1987)	
Rihani & Doraiswamy (1965)	
Cedeño et al.(2000) ^a	cp^0
Equação de Rowlinson-Bondi, reportada por	
Poling et al. (2004) ^a	

^a Estes dois métodos usam a capacidade calorífica do líquido (cp^l), calculado neste trabalho usando o método de Ceriani et al. (2009).

2.8.1 Temperatura de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico

REID et al., 1987 traz os métodos de Ambrose (1979,1980) para estimar a temperatura, pressão e volume críticos. O método de Ambrose (1979, 1980) apresenta um desvio menor que estes outros métodos, porém maior dificuldade, segundo o autor. Quando não se conhece a Temperatura de ebulição, T_b , dentre estes métodos o único que é possível de cálculo é o método de Fedors (1982).

O método de Ambrose (1979,1980) estima propriedades críticas utilizando as seguintes relações:

Para a temperatura crítica tem-se:

$$T_c = T_b[1 + (1,242 + \sum \Delta T)^{-1}] \text{ unidade em Kelvin} \quad (1)$$

Para a pressão crítica tem-se:

$$P_c = M(0,339 + \sum \Delta_p)^{-2} \text{ unidade em bar} \quad (2)$$

Para o volume crítico tem-se:

$$V_c = 40 + \sum \Delta_v \text{ unidade em cm}^3/\text{mol} \quad (3)$$

A modificação Joback & Reid (1987) para o Método de Lydersen (1955) estima as propriedades críticas utilizando as seguintes relações:

$$T_c = T_b[0,584 + 0,965 \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2]^{-1} \text{ unidade em Kelvin} \quad (4)$$

$$P_c = (0,113 + 0,0032 n_A - \sum \Delta_p)^{-2} \text{ unidade em bar} \quad (5)$$

$$V_c = 17,5 + \sum \Delta_v \text{ unidade em cm}^3 \quad (6)$$

Já o método de Fedors (1982) estima apenas a temperatura crítica utilizando as seguintes relações:

$$T_c = 535 \log \sum \Delta_T \text{ unidade em Kelvin} \quad (7)$$

Os valores de Δ_T , Δ_p e Δ_v são tabelados para cada método acima, M é a massa molecular e n_A é o número de átomos na molécula. A porcentagem de desvio para o Método de Ambrose (1979,1980) é de 0,1 a 4,6%, menos para compostos com anéis benzênicos, onde o método apresentou desvio de 22%, não sendo assim confiável. Para a modificação do Método de Lydersen (1972), o desvio pode variar entre 0,6 a 3%. Por último, para o Método de Fedors (1982), os valores de desvio variaram de 0,4 a 1,3% para substâncias simples e entre 8 e 46% para substâncias com carbonos alifáticos por exemplo. (REID et al., 1987)

Outros métodos também podem ser utilizados para estimar estas propriedades, como os apresentados a seguir:

O Método de Somayajulu (1989) é utilizado para estimar estas mesmas propriedades e apresenta erros abaixo de 4% segundo o autor. Seu método foi uma modificação dos métodos de Riedel (1949-1963) e de Kregiewski (1961-1966) e utiliza as seguintes relações:

$$F_t = a_t + b_t N_t \quad (8)$$

$$F_t = a_t + b_t N_t - b_t^2 N_t^2 \quad (9)$$

$$G_t = a_t + b_t N_t \quad (10)$$

$$G_p = a_p + b_p N_p \quad (11)$$

Onde:

$$F_t = T_b/T_c \quad (12)$$

$$G_t = T_b/(T_c - T_b) \quad (13)$$

$$G_p = (M/P_c)^{1/2} \text{ unidade em } (\text{g mol}^{-1} \text{ bar}^{-1})^{1/2} \quad (14)$$

$$N_t = \sum n_t, N_p = \sum n_p \quad (15)$$

Os valores de n_t e n_p são tabelados e apresentados no método, assim como as constantes a_t e a_p .

O Método de Marrero & Gani (2001) também é utilizado para estimar os mesmos parâmetros com bons resultados e menor erro se comparado com outros métodos, uma vez que se trata de uma adaptação de outros e é um dos mais recentes. Suas relações podem ser vistas abaixo:

$$\exp\left(\frac{T_b}{T_{b0}}\right) = \sum_i N_i T_{b1i} + \sum_j M_j T_{b2j} + \sum_k O_k T_{b3k} \quad (16)$$

$$\exp\left(\frac{T_c}{T_{c0}}\right) = \sum_i N_i T_{c1i} + \sum_j M_j T_{c2j} + \sum_k O_k T_{c3k} \quad (17)$$

$$(P_c - P_{c1})^{-0,5} - P_{c2} = \sum_i N_i P_{c1i} + \sum_j M_j P_{c2j} + \sum_k O_k P_{c3k} \quad (18)$$

$$V_c - V_{co} = \sum_i N_i V_{c1i} + \sum_j M_j V_{c2j} + \sum_k O_k V_{c3k} \quad (19)$$

Os valores de T_{c1i} , T_{c2j} , T_{c3k} , P_{c1i} , P_{c2j} , P_{c3k} , T_{b1i} , T_{b2j} , T_{b3k} , V_{c1i} , V_{c2j} e V_{c3k} são tabelados e apresentados no método, assim como as constantes T_{c0} , T_{b0} , P_{c1} , P_{c2} e V_{co} . Já as variáveis N_i , M_j e O_k representam a quantidade de vezes que o grupo de primeira ordem, o grupo de segunda ordem e o de terceira ordem são utilizados respectivamente.

O Método de Tu (1995) para cálculo de T_c utiliza a seguinte relação:

$$\frac{1}{T_c} = 6,26897 \cdot 10^{-4} + 2,56086 \cdot 10^{-3} \left(\frac{1}{2x} + \frac{1}{x^2} \right) \quad (20)$$

Para:

$$x = -0,160864 + \sum_i b_{Gi} N_i \quad (21)$$

O valor de b_{Gi} é tabelado e apresentado no método e N_i é o número de vezes que o grupo b_{Gi} ocorre na molécula.

O Método de Reid et al. (1987) para cálculo de T_b utiliza a seguinte relação:

$$T_b = 198 - \sum \Delta_b \quad (22)$$

O valor de Δ_b é tabelado e dado pelo modelo.

2.8.2 Fator acêntrico

Alguns métodos são utilizados para estimar apenas o fator acêntrico. O método proposto por Pitzer (1955), segue relação abaixo:

$$\omega = -1 - \log_{10} (P_r^{sat}) \text{ para } T_r = 0,7 \quad (23)$$

Muitos métodos utilizaram como base e mesmo como comparação os métodos de Pitzer (1955). Um desses métodos é o de Constantinou et al. (1995), que é utilizado para

estimar o fator acêntrico e apresenta desvios abaixo de 5% para a maior parte dos testes realizados pelo autor. Chegou-se a seguinte relação:

$$\exp (\omega/a)^b - c = \sum_i N_i w_{1i} + A \sum_j M_i w_{2j} \quad (24)$$

Os valores de a , b e c são constantes dadas pelo modelo, N_i é a quantidade de vezes que a o primeiro grupo aparece, M_i é a quantidade de vezes que a o segundo grupo aparece, w_{1i} e w_{2j} são valores tabelados para a contribuição do primeiro e do segundo grupo respectivamente. A variável A é usada para determinar se a contribuição do segundo grupo será utilizada ou não, ou seja, é igual a zero se não for utilizada, e do contrário se iguala a um.

O Método de Han & Peng (1993) é utilizado para estimar o fator acêntrico e apresenta desvios em torno de 4,2% segundo o autor. Utiliza a seguinte relação:

$$\omega = 0,004423 [\ln(3,3063 + \sum n_i \epsilon_i)]^{3,651} \quad (25)$$

Os valores de ϵ_i são tabelados e apresentados no método.

O Método de Reid et al. (1987) utiliza a seguinte relação:

$$\omega = (3/7) (\theta/1 - \theta) \log P_c - 1 \quad (26)$$

Onde:

$\theta = T_b/T_c$ e P_c deve estar em atm.

2.8.3 Capacidade calorífica do gás ideal

O método proposto por Joback & Reid (1987) é utilizado para estimar os parâmetros da capacidade calorífica. Segue relação abaixo:

$$cp^o = (\sum_j n_j \Delta_a - 37,93) + (\sum_j n_j \Delta_b + 0,210)T + (\sum_j n_j \Delta_c - 3,91E^{-4})T^2 + (\sum_j n_j \Delta_d + 2,06E^{-7})T^3 \quad (27)$$

Onde n_j é o número de grupos de j tipos de molécula ou grupos e Δ são valores tabelados para j tipos das mesmas moléculas ou grupos.

O método de Rihani e Doraiswamy (1965) pode estimar a capacidade calorífica do gás ideal, com resultados igualmente bons. De acordo com o autor esse método tem desvio em torno de 3% a 300K e menos de 2% na faixa de 400 a 1500K. Segue a seguinte relação:

$$cp^o = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (28)$$

Os valores de a , b , c e d são tabulados e apresentados no método. E T em Kelvin e cp^o é cal.mol⁻¹K⁻¹.

Outra forma de calcular a capacidade calorífica do gás ideal é usando o valor da capacidade calorífica do líquido, como na relação proposta por Cedeño et al. (2000) e pela equação de Rowlinson-Bondi, relatado por Poling et al. (2004). É necessário calcular a capacidade calorífica do líquido e o método utilizado é o método proposto por Ceriani et al. (2009).

O método de Ceriani et al. (2009) utiliza a seguinte relação:

$$cp^l = \sum_i N_i (A_i + B_i T) \quad (29)$$

Onde A_i e B_i são tabulados e apresentados no método e N_i é o número de grupos i na molécula.

A relação proposta por Cedeño et al. (2000) foi desenvolvida especialmente para alguns ácidos graxos puros e suas misturas binárias e ternárias. É apresentada como:

$$\begin{aligned} \frac{cp^l - cp^o}{R} = & 1,45 + 0,45(1 - T_r)^{-1} + \\ & + 0,25\omega [17,11 + 25,2(1 - T_r)^{1/3} T_r^{-1} + 1,742(1 - T_r)^{-1}] \end{aligned} \quad (30)$$

A relação proposta pela equação de Rowlinson-Bondi, relatada por Poling et al. (2004) se mostra como:

$$\begin{aligned} \frac{cp^l - cp^o}{R} = & 1,586 + 0,49(1 - T_r)^{-1} + \\ & + \omega [4,2775 + 6,3(1 - T_r)^{1/3} T_r^{-1} + 0,4355(1 - T_r)^{-1}] \end{aligned} \quad (31)$$

As unidades de cp^o e cp^l nos três últimos métodos são dadas em $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

2.8.4 Energia de Gibbs de formação e Entalpia de formação

O método proposto por Joback & Reid (1987), é utilizado para estimar a Energia de Gibbs de Formação e a Entalpia de formação, conforme segue relação abaixo:

$$\Delta G_f^o = 53,88 + \sum_j n_j \Delta_G \quad (32)$$

$$\Delta H_f^o = 68,29 + \sum_j n_j \Delta_H \quad (33)$$

Onde n_j é o número de grupos de j tipos de molécula ou grupos e Δ são valores tabelados para j tipos das mesmas moléculas ou grupos.

Já o método de Marrero & Gani (2001) segue as seguintes relações:

$$G_f - G_{fo} = \sum_i N_i G_{f1i} + \sum_j M_j G_{f2j} + \sum_k O_k G_{f3k} \quad (34)$$

$$H_f - H_{fo} = \sum_i N_i H_{f1i} + \sum_j M_j H_{f2j} + \sum_k O_k H_{f3k} \quad (35)$$

Os valores de G_{f1i} , G_{f2j} , G_{f3k} , H_{f1i} , H_{f2j} , H_{f3k} , são tabelados e apresentados no método, assim como as constantes G_{fo} e H_{fo} . Já as variáveis N_i , M_j e O_k representam a quantidade de vezes que o grupo de primeira ordem, o grupo de segunda ordem e o de terceira ordem são utilizados respectivamente.

2.9 Fundamentos do equilíbrio termodinâmico

As condições necessárias para a determinação do equilíbrio químico e de fases combinados podem ser formuladas através das seguintes restrições (PRAUSNITZ, 1986):

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi$$

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\pi$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^\pi$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \text{ para } i=1,2,\dots,NC \quad (36)$$

As condições de equilíbrio dadas pela equação (36) são necessárias, porém não suficientes para o cálculo do equilíbrio. Através da minimização da energia de Gibbs conhece-se a quantidade de fases presentes no meio e a composição dessas fases.

Para seguir a Segunda Lei da Termodinâmica, em sistemas fechados, a temperaturas e pressões constantes, a energia total de Gibbs deve diminuir durante processos irreversíveis, pois é quando se atinge o equilíbrio e este valor alcança o seu mínimo (SMITH et al., 2007):

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (37)$$

O cálculo do equilíbrio de fases para minimizar a energia de Gibbs de um sistema multifásico e multicomponente, para temperaturas e pressões constantes:

$$G = \sum_{k=1}^{NC} \sum_{i=1}^{NF} n_i^k \mu_i^k \quad (38)$$

Onde n_i^k é o número de moles do cada componente i em cada fase k , NC é o número de componentes e NF é o número de fases.

A fugacidade do componente de uma mistura se relaciona com o potencial químico, que é definido por:

$$\mu_i = \mu_i^o(T) + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \right) \quad (39)$$

Onde $\mu_i^o(T)$ é o potencial químico em um estado padrão, e f_i^o é a fugacidade no mesmo estado.

A equação (38) pode então ser reescrita em termos da fugacidade:

$$G = \sum_{k=1}^{NC} \sum_{i=1}^{NF} n_i^k \left[\mu_i^k + RT \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^o} \right] \quad (40)$$

O equilíbrio termodinâmico ocorre quando os potenciais químicos de cada componente nas fases líquida e vapor são iguais, ou seja (SMITH et al., 2007):

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad \text{para } i=1,2,\dots, n \quad (41)$$

Onde V e L se referem a vapor e líquido respectivamente e n é o número de componentes do sistema.

O potencial químico não tem uma equivalência imediata no mundo ou realidade física, portanto uma função auxiliar é fornecida pelo conceito de fugacidade, que é a pressão corrigida para um componente numa mistura de gases ideais igual à pressão parcial deste componente (PRAUSNITZ, 1986).

Segundo Sandler (1999), o potencial químico se relaciona com a entropia, obtendo-se a equação de Gibbs-Duhem:

$$d\mu = -SdT + VdP \quad (42)$$

Já através da diferenciação $\frac{G}{T}$ em relação a T , tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) - \frac{G}{T^2} = -\frac{S}{T} - \frac{(H-TS)}{T^2} = -\frac{H}{T^2} \quad (43)$$

Assim:

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = S \quad (44)$$

E como a entalpia parcial molar pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial H}{\partial n_i} = \underline{H_i} \quad (45)$$

E o potencial químico também pode ser definido pela energia de Gibbs parcial molar (SANDLER, 1999):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial nG}{\partial n_i} \right)_{P,T} = \underline{G_i} \quad (46)$$

Onde G é a energia de Gibbs molar, e $\underline{G_i}$ é a energia de Gibbs molar parcial do componente i .

Tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right)_P = -\frac{H_i}{T^2} \quad (47)$$

Assim, voltando à equação (42) e integrando-a, tem-se:

$$d\mu(P, T) = d\mu(P_o, T) + \int_{P_o}^P V(P', T) dP' \quad (48)$$

Integrando-se a equação (47) para a temperatura T_o e pressão P_o conhecidas, obtem-se:

$$\frac{\mu(P_o, T)}{T} = \frac{\mu(P_o, T_o)}{T_o} + \int_{T_o}^T -\frac{H_i(P_o, T')}{T'^2} dT' \quad (49)$$

Substituindo a equação obtida acima na equação (48), tem-se:

$$d\mu(P, T) = T \left[\frac{\mu(P_o, T_o)}{T_o} + \int_{T_o}^T -\frac{H_i(P_o, T')}{T'^2} dT' + \int_{P_o}^P V(P', T) dP' \right] \quad (50)$$

Como a entalpia parcial pode ser calculada em função da capacidade calorífica, tem-se:

$$\frac{\partial H_i}{\partial T} = Cp_i \quad (51)$$

Onde Cp_i é encontrado na literatura em função de parâmetros, como na equação:

$$Cp_i = Cp_a + Cp_b T + Cp_c T^2 + Cp_d T^3 \quad (52)$$

Então:

$$\int_{T_o}^T \underline{H_i} = \int_{T_o}^T (Cp_a + Cp_b T + Cp_c T^2 + Cp_d T^3) dT \quad (53)$$

Resolvendo a integral:

$$\begin{aligned} \underline{H}_i(T) = \underline{H}_i(T_o) + \left(Cp_a T + \frac{Cp_b}{2} T^2 + \frac{Cp_c}{3} T^3 + \frac{Cp_d}{4} T^4 \right) - \\ - \left(Cp_a T_o + \frac{Cp_b}{2} T_o^2 + \frac{Cp_c}{3} T_o^3 + \frac{Cp_d}{4} T_o^4 \right) \end{aligned} \quad (54)$$

Como para o gás ideal a entalpia é função apenas da temperatura, a equação (50) se reduz a:

$$d\mu(P, T) = T \left[\frac{\mu(P_o, T_o)}{T_o} + \int_{T_o}^T -\frac{H_i(T')}{T'^2} dT' + \int_{P_o}^P V(P', T) dP' \right] \quad (55)$$

Pode-se substituir a entalpia encontrada em função de Cp_i , obtendo-se:

$$\begin{aligned} d\mu(P, T) = \frac{T}{T_o} \mu(P_o, T_o) + \int_{T_o}^T -\frac{1}{T'^2} \left[\underline{H}_i(T_o) + \left(Cp_a T' + \frac{Cp_b}{2} T'^2 + \frac{Cp_c}{3} T'^3 + \frac{Cp_d}{4} T'^4 \right) - \right. \\ \left. - \left(Cp_a T_o + \frac{Cp_b}{2} T_o^2 + \frac{Cp_c}{3} T_o^3 + \frac{Cp_d}{4} T_o^4 \right) \right] dT' + \int_{P_o}^P V(P', T) dP' \end{aligned} \quad (56)$$

Resolvendo a integral da temperatura na equação acima, tem-se:

$$\begin{aligned} d\mu(P, T) = \frac{T}{T_o} \mu(P_o, T_o) + \left(1 - \frac{T}{T_o} \right) \underline{H}_i(T_o) - Cp_a \left(T \ln \frac{T}{T_o} - T + T_o \right) - \\ - \frac{Cp_b}{2} (T - T_o)^2 - \frac{Cp_c}{3} (T^3 - 3T_o^2 T + 2T_o^3) - \frac{Cp_d}{4} (T^4 - 4T_o^3 T + 3T_o^4) + \\ + \int_{P_o}^P V(P', T) dP' \end{aligned} \quad (57)$$

Se adotar-se como estado padrão para a pressão $P_o = 1\text{bar}$ e para a temperatura $T_o = 298,15\text{K}$, tem-se que $\mu(P_o, T_o) = \Delta G_{fi}^0$ e $\underline{H}_i(T_o) = \Delta H_{fi}^0$, encontrando-se a equação final:

$$\mu_i(P, T) = \left(\frac{T}{T_0}\right) \Delta G_{fi}^0 + \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \Delta H_{fi}^0 - Cp_a \left(T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0\right) - \frac{Cp_b}{2} (T + T_0)^2 - \\ - \frac{Cp_c}{6} (T^3 - 3T_0^2 T + 2T_0^2) - \frac{Cp_d}{12} (T^4 - 4T_0^3 T + 3T_0^4) + \int_{P_0}^P V_i(P', T) dP' \quad (58)$$

Onde ΔG_{fi}^0 é a energia de Gibbs molar padrão de formação para o componente i e ΔH_{fi}^0 é a entalpia molar padrão de formação para o componente i . Esses valores se não encontrados em bancos de dados da literatura, podem ser estimados, como é necessário neste trabalho. O mesmo acontece com os parâmetros Cp_a , Cp_b , Cp_c e Cp_d que também precisam ser estimados.

O potencial químico para qualquer pressão P e temperatura T , obtido a partir do potencial químico para a pressão P_0 e temperatura T_0 , é corrigido em relação à pressão e temperatura pelas equações (49) e (55), respectivamente.

Para a fase gasosa, a equação de estado relaciona o volume em relação à pressão, ou seja:

$$V_i = \frac{RT}{P_i} \quad (59)$$

Tem-se então:

$$\int_{P_0}^P V_i(P, T) dP = \int_{P_0}^P \frac{RT}{P_i} dP \quad (60)$$

Sendo $P_i = y_i P$ e como para a mistura gasosa os componentes quase não interagem entre si, substituindo a equação acima na equação (58) tem-se:

$$\begin{aligned}\mu_i^g(P, T) = & \left(\frac{T}{T_0}\right) \Delta G_{fi}^0 + \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \Delta H_{fi}^0 - Cp_a \left(T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0\right) - \frac{Cp_b}{2} (T + T_0)^2 - \\ & - \frac{Cp_c}{6} (T^3 - 3T_0^2 T + 2T_0^2) - \frac{Cp_d}{12} (T^4 - 4T_0^3 T + 3T_0^4) + RT \ln(y_i P)\end{aligned}\quad (61)$$

Resolvendo a integral tem-se para mistura líquida:

$$\begin{aligned}\mu_i^l(P, T) = & \left(\frac{T}{T_0}\right) \Delta G_{fi}^0 + \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \Delta H_{fi}^0 - Cp_a \left(T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0\right) - \frac{Cp_b}{2} (T + T_0)^2 - \\ & - \frac{Cp_c}{6} (T^3 - 3T_0^2 T + 2T_0^2) - \frac{Cp_d}{12} (T^4 - 4T_0^3 T + 3T_0^4) + V_i^l (P - P_o)\end{aligned}\quad (62)$$

A equação (42) pode ser escrita em relação à energia de Gibbs:

$$dG = -SdT + VdP \quad (63)$$

Para uma mistura de gases ideais e temperatura constante, a equação acima pode ser:

$$dG_i^{id} = V_i^{id} dP \quad (64)$$

Cuja integração fornece:

$$dG_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln P \quad (65)$$

Onde $\Gamma_i(T)$ é a constante de integração

Quando se trata de misturas reais, a equação passa a ser escrita substituindo-se a pressão pela fugacidade, tendo-se:

$$G_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (66)$$

Como se deve considerar a mistura também no estado padrão no cálculo, ou seja, para pressão P_0 , a equação passa a ser escrita como:

$$G_i - G_i^o = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \quad (67)$$

Para líquidos integrando a equação (63), e combinando com a equação acima, obtém-se:

$$G_i - G_i^o = V_i(P - P_0) = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \quad (68)$$

Portanto, a equação (62), passa a ser:

$$\begin{aligned} \mu_i^l(P, T, x_i) = & \left(\frac{T}{T_0} \right) \Delta G_{fi}^o + \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \Delta H_{fi}^o - C p_a \left(T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0 \right) - \frac{C p_b}{2} (T + T_0)^2 - \\ & - \frac{C p_c}{6} (T^3 - 3T_0^2 T + 2T_0^2) - \frac{C p_d}{12} (T^4 - 4T_0^3 T + 3T_0^4) + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \end{aligned} \quad (69)$$

Assim como o equilíbrio termodinâmico ocorre quando os potenciais químicos de cada componente nas fases líquida e vapor são iguais, o mesmo acontece com a fugacidade (SMITH et al., 2007):

$$f_i^V = f_i^L \quad \text{para } i=1,2,\dots, n \quad (70)$$

A fugacidade para líquido e vapor pode ser calculada utilizando as seguintes equações:

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (71)$$

$$\hat{f}_i^L = x_i \hat{\phi}_i^L P \quad (72)$$

Onde y_i e x_i são as frações molares na fase gasosa e líquida respectivamente e $\hat{\phi}_i^V$ e $\hat{\phi}_i^L$ são os coeficientes de fugacidade.

O coeficiente de fugacidade é calculado utilizando-se a Equação de Estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK-EOS) e a regra de mistura de Van der Waals, conforme equações que são apresentadas no próximo tópico a seguir.

Para melhor representação da equação final, pode-se escrever:

$$\begin{aligned} \mu_i^*(T) = & \left(\frac{T}{T_0}\right) \Delta G_{fi}^0 + \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \Delta H_{fi}^0 - C p_a \left(T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0\right) - \frac{C p_b}{2} (T + T_0)^2 - \\ & - \frac{C p_c}{6} (T^3 - 3T_0^2 T + 2T_0^2) - \frac{C p_d}{12} (T^4 - 4T_0^3 T + 3T_0^4) \end{aligned} \quad (73)$$

Escrevendo as equações (61), (62) e (69) levando-se em consideração as equações (70) a (73), obtem-se:

$$\mu_i^l(P, T) = \mu_i^*(T) + RT \ln(y_i \hat{\phi}_i^L P) \quad (74)$$

$$\mu_i^g(P, T) = \mu_i^*(T) + RT \ln(y_i \hat{\phi}_i^V P) \quad (75)$$

Assim, voltando-se a equação (38), tem-se:

$$G = \sum_k^{NC} n_i^g [\mu_i^*(T) + RT \ln(y_i \hat{\phi}_i^V P)] + \sum_k^{NC} n_i^l [\mu_i^*(T) + RT \ln(y_i \hat{\phi}_i^L P)] \quad (76)$$

2.10 Equação de Estado

Equações de estado tem encontrado grande aplicação em particular para misturas com hidrocarbonetos, pelo seu uso simples e a boa descrição do comportamento das fases. Parâmetros para componentes puros são obtidos primeiramente, mas para melhorar a exatidão e aplicabilidade dos resultados, são utilizados parâmetros de interação binária, k_{ij} , que são obtidos com dados experimentais ou estimando-os segundo alguns métodos.

O parâmetro k_{ij} é associado à energia de atração entre as moléculas da mistura (a_{ij}) e o parâmetro l_{ij} é associado à energia entre tais moléculas (b_{ij}).

Para misturas binárias onde os componentes pertencem a uma dada classe (hidrocarbonetos, gases nobres, gases não condensáveis ou perhalogenados), k_{ij} pode ser estimado com cautela por:

$$k_{ij} = 1 - \frac{8(V_{ci}V_{cj})^{1/2}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (77)$$

Para muitos casos, o ganho de exatidão é pequeno e este parâmetro é aproximado a zero sem grandes prejuízos aos resultados (MICHELSEN, 1986).

Uma das equações de estado utilizadas nesse projeto é a Equação de Estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK-EOS), que pode ser vista como a seguir:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + bV} \quad (78)$$

Com

$$a_i = 0,42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (79)$$

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (80)$$

Onde:

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (81)$$

E:

$$m = (0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \quad (82)$$

Já a regra de mistura utilizada foi a de Van der Waals de dois parâmetros ajustáveis:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (83)$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad (84)$$

Onde:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \text{ com } k_{ij} = k_{ji} \quad (85)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \text{ com } l_{ij} = l_{ji} \quad (86)$$

No entanto, a forma de cálculo do coeficiente de fugacidade em função do fator de compressibilidade, pode ser escrita para SRK-EOS como:

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = & \frac{P v_m}{RT} - 1 + \ln \left(\frac{v^d}{v_m - b} \right) + \frac{ab + 2b \sum x_j a_{ij} - 2a \sum x_j b_{ij}}{b^2 RT} \ln \left(\frac{v_m}{v_m + b} \right) \\ & + 2 \left(\sum x_j b_{ij} - b \right) \left[\frac{1}{v_m - b} - \frac{a}{bRT(v_m + b)} \right] \end{aligned} \quad (87)$$

Onde v_m é o volume molar da mistura e v^d é o volume molar de referência (gás ideal)

Na abordagem “phi-phi” ambas as fases são modeladas através de uma equação de estado e caracterizadas por seus respectivos coeficientes de fugacidade, garantindo a continuidade matemática do modelo. A principal vantagem é a do estado de referência para a fugacidade ser o mesmo para todas as fases.

2.10.1 Raízes de Equações Cúbicas

Quando equações cúbicas possuem raízes reais positivas, a de maior valor entre elas representa a fase vapor, a de menor valor entre elas representa a fase líquida e a intermediária não tem valor físico significativo. Já quando esta mesma equação não apresenta três raízes reais positivas, o coeficiente de compressibilidade isotérmica deve ser considerado para definição das fases, de acordo com o critério de Poling et al. (1981) e como no exemplo abaixo (WALAS, 1985):

Para a equação:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{\sqrt{T}} V(V+b) \quad (88)$$

Tem-se o seguinte coeficiente:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{V(V^2-b^2)^2}{RTV^2(V+b)^2 - a(2V+b)(V+b)^2/\sqrt{T}} \quad (89)$$

Para pressão em atmosferas, o critério de Poling et al. (1981) para definição das fases é (WALAS, 1985):

Para a fase líquida: $\beta < 0,005/atm$,

Para a fase vapor: $0,9/P < \beta < 3/P$.

O algoritmo cálculo do volume molar da mistura, assim como o das raízes da equação, retirado de Gosset et al. (1986), pode ser visto no **Anexo 1**.

Capítulo 3

3.1 Introdução

A metodologia foi trabalhada de modo a manter a programação linear, assim com a apresentada por Rossi et al. (2009). Além da representação de equilíbrio termodinâmico e químico para sistemas binários e ternários presentes no trabalho citado, foi desenvolvida a modelagem de equilíbrio termodinâmico e químico para sistemas quaternários e pseudo-quaternários, voltada para aqueles que possuem entre seus componentes os utilizados na produção de biodiesel. Também foi acrescentada uma diferenciação entre fases (líquida, gás e fluida) através da consideração do fator de compressibilidade.

3.2 Cálculo do equilíbrio termodinâmico e químico e formulação como Programação Linear

Na minimização da energia de Gibbs para um sistema multifásico e multicomponente, a temperaturas e pressões constantes, de acordo com o apresentado no Capítulo 2, tem-se:

$$G = \sum_{k=1}^{NC} \sum_{i=1}^{NF} n_i^k \mu_i^k \quad (90)$$

Onde n_i^k é o número de moles do cada componente i em cada fase k , NC é o número de componentes e NF é o número de fases.

Levando-se em consideração os potenciais químicos para cada fase:

$$\mu_i^l(P, T) = \mu_i^*(T) + RT \ln(y_i \hat{\phi}_i^l P) \quad (91)$$

$$\mu_i^g(P, T) = \mu_i^*(T) + RT \ln(y_i \hat{\phi}_i^g P) \quad (92)$$

Encontra-se a função objetivo:

$$G = \sum_k^{NC} n_i^g [\mu_i^*(T) + RT \ln(y_i \hat{\phi}_i^V P)] + \sum_k^{NC} n_i^l [\mu_i^*(T) + RT \ln(y_i \hat{\phi}_i^L P)] \quad (93)$$

Onde:

$$\begin{aligned} \mu_i^*(T) = & \left(\frac{T}{T_0}\right) \Delta G_{fi}^0 + \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \Delta H_{fi}^0 - C p_a \left(T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0\right) - \frac{C p_b}{2} (T + T_0)^2 - \\ & - \frac{C p_c}{6} (T^3 - 3T_0^2 T + 2T_0^3) - \frac{C p_d}{12} (T^4 - 4T_0^3 T + 3T_0^4) \end{aligned} \quad (94)$$

O coeficiente de fugacidade é calculado utilizando-se a Equação de Estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK-EOS) e a regra de mistura de Van der Waals.

A abordagem phi-phi foi escolhida pela simplicidade de se trabalhar com o coeficiente de fugacidade em todas as fases e pela consideração da não-idealidade da fase vapor.

Deve-se levar em consideração as restrições para balanço de massa e não negatividade do número de mols, conforme o seguinte:

$$n_i^k \geq 0 \text{ para } i=1,2,\dots, NC \text{ e } k=1,\dots, NF \quad (95)$$

Para componentes que não reagem:

$$\sum_{k=1}^{NF} n_i^k = n_i^o \quad \text{para } i=1,2,\dots, NC \quad (96)$$

Para componentes que reagem:

$$\sum_{k=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i^k = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i^o \text{ para } m=1,2,\dots, NE \quad (97)$$

Onde a_{mi} é o número de átomo do elemento m no componente i , n_i^0 é o número inicial de mols do componente i e NE é o número de elementos do sistema.

A minimização da equação (76) satisfazendo as restrições de balanço de massa dados pelas equações (96) e (97), e de não negatividade dada pela equação (95) irá satisfazer as condições necessárias para o equilíbrio.

3.2.1 Discretização da fração molar para compostos binários e ternários

A definição da rede de inserção da fração molar é também de grande importância. Esta rede contém valores que podem existir no equilíbrio. De acordo com o apresentado por Rossi et al. (2009), a dimensão dessa rede depende do número de componentes do sistema, ou seja, para dois e três componentes os vetores são (z_1^k, z_2^k) e (z_1^k, z_2^k, z_3^k) , respectivamente, para quantas forem as fases k .

Um exemplo das composições dos vetores para sistemas ternários pode ser visto na Figura 4 a seguir:

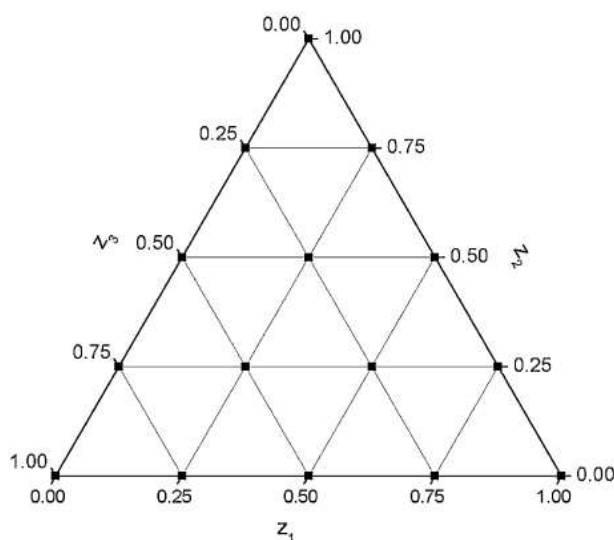


Figura 4. Exemplo das composições dos vetores. Fonte: Rossi et al., (2009)

Cada intervalo $0 \leq z_i^k \leq 1$ é dividido em N intervalos de igual comprimento δ , como visto abaixo:

$$\delta = \frac{1}{N} \quad (98)$$

Como a soma das frações molares deve ser igual a 1, o número total de pontos gerado por este procedimento, M , para dois e três componentes é:

$$M = \frac{(N+1)(N+2)}{2} \quad (99)$$

A fração molar para cada ponto é dado por:

$$z_1^k = 1 - \delta (p - 1), \quad k = 1, \dots, M \quad (100)$$

$$z_2^k = \delta \cdot \left[\frac{p(p+1)}{2} - k \right], \quad k = 1, \dots, M \quad (101)$$

$$z_3^k = \delta \cdot \left[k - 1 - \frac{p(p+1)}{2} \right], \quad k = 1, \dots, M \quad (102)$$

Onde:

$$p = \text{floor} \left[\frac{\sqrt{8k-7}-1}{2} \right] + 1, \quad k = 1, \dots, M \quad (103)$$

Ou

$$p = \text{ceil} \left[\frac{\sqrt{8k+1}-1}{2} \right], \quad k = 1, \dots, M \quad (104)$$

Floor e Ceil são duas funções matemáticas usadas para arredondar um número real em um número integral próximo. Para dois componentes, apenas as equações (95) e (96) são utilizadas.

3.2.2 Discretização da fração molar para compostos quaternários

Uma vez utilizada a discretização da fração molar para compostos ternários, surgiu a necessidade da discretização da fração molar para representar sistemas quaternários e pseudo-quaternário. Esta rede contém valores que podem existir no equilíbrio. A dimensão dessa rede pode ser observada no vetor $(z_1^k, z_2^k, z_3^k, z_4^k)$.

Da mesma forma que para sistemas binários e ternários, cada intervalo $0 \leq z_i^k \leq 1$ é dividido em N intervalos de igual comprimento δ , como visto abaixo:

$$\delta = \frac{1}{N} \quad (105)$$

Como a soma das frações molares deve ser igual a 1, o número total de pontos gerado por este procedimento, M , para dois e três componentes é:

$$M = \frac{(N+1)(N+2)(N+3)}{6} \quad (106)$$

Para sistemas com quatro componentes, a fração molar para cada ponto é dada por:

$$z_1^k = \delta \cdot (N - p1(k)), \quad k = 1, \dots, M \quad (107)$$

$$z_2^k = \delta \cdot (p1(k) - p2(k)), \quad k = 1, \dots, M \quad (108)$$

$$z_3^k = \delta \cdot (p2(k) - p3(k)), \quad k = 1, \dots, M \quad (109)$$

$$z_4^k = \delta \cdot (p3(k) - 1), \quad k = 1, \dots, M \quad (110)$$

Onde:

$$p1(k) = \text{ceil } p(k), \quad k = 1, \dots, M \quad (111)$$

$$p2(k) = \text{ceil } \alpha2(k), \quad k = 1, \dots, M \quad (112)$$

$$p3(k) = r7(k) - (p2(k) - 1)\left(\frac{p2(k)}{2}\right), \quad k = 1, \dots, M \quad (113)$$

E

$$\rho(k) = -\frac{3+\rho1(k)+\rho2(k)}{3}, \quad k = 1, \dots, M \quad (114)$$

$$\rho1(k) = -\sqrt[3]{\left|\frac{-162 \, k + \alpha1(k)}{2}\right|} \quad (115)$$

$$\rho2(k) = -\sqrt[3]{\left|\frac{-162 \, k - \alpha1(k)}{2}\right|} \quad (116)$$

$$\alpha1(k) = \sqrt{26244 \, k^2 - 108} \quad (117)$$

$$\alpha2(k) = \frac{\sqrt{8 \, r7(k)+1}-1}{2} \quad (118)$$

$$r7(k) = k - \frac{(p1(k)-1)p1(k)(p1(k)+1)}{6} \quad (119)$$

3.2.3 Modelo 01

No primeiro modelo desenvolvido o cálculo é feito com os pontos criados na discretização da fração molar citada, que contem valores que podem existir no equilíbrio, seguindo as equações e restrições já apresentadas neste capítulo, ou seja, seguindo a minimização da energia de Gibbs e as restrições de não negatividade do número de mols, de acordo com o desenvolvido por Rossi et al., (2009), além do acréscimo desenvolvido nesse trabalho para sistemas quaternários e pseudo-quaternários e a diferenciação da fases presentes no meio.

3.2.4 Modelo 02

Para os sistemas estudados, buscou-se desenvolver um modelo onde aumentava-se a precisão do calculado, ou seja, buscava-se diminuir os desvios dos resultados obtidos se comparados com o apresentado na literatura. Ao aumentar essa precisão, aumenta-se consideravelmente o tempo computacional. Comparando-se os modelos, o Modelo 2, devido a não necessidade de criação de mais pontos na rede de inserção da fração molar, cria menor tempo computacional se comparado com esse aumento de pontos no Modelo 1, o que possibilita por exemplo a utilização de máquinas com menor capacidade de memória. Na segunda versão, as equações que o diferenciam podem ser vistas abaixo:

$$n_i^k < \left(x_i^k + \frac{\delta}{2}\right) \cdot nt^k \quad (120)$$

$$n_i^k > \left(x_i^k - \frac{\delta}{2}\right) \cdot nt^k \quad (121)$$

Onde:

$$nt^k = \sum_{i=1} n_i^k \quad (122)$$

Esta variação permite criar um intervalo maior em cada elemento do vetor $(z_1^k, z_2^k, z_3^k, z_4^k)$, ou seja, possibilita verificar se valores menores, maiores ou entre os próprios elementos do vetor está a fração molar e consequentemente os números de mols de cada fase no equilíbrio. O cálculo passa então a ser feito com uma variação do ponto criado pela rede.

3.3 Diferenciação das fases presentes no sistema

A diferenciação das fases, de acordo com o apresentado no Capítulo 2, foi realizada levando-se em consideração que a maior raiz da equação cúbica, quando esta possui três raízes reais, representa a fase vapor. Estas raízes tratam dos fatores de compressibilidade calculados pelo algoritmo utilizado. Já a menor raiz representa a fase líquida. Para os casos onde a equação cúbica não apresenta três raízes reais, a compressibilidade isotérmica foi considerada para definição das fases como já comentado no Capítulo 2.

Para identificação da região crítica, encontrou-se valores de propriedades críticas para a mistura, tais como temperatura e pressão críticas, através da utilização de regra de mistura para estas propriedades. Temperaturas e pressões apresentadas no sistema a ser representado maiores do que as calculadas na regra de mistura determinam a presença de fase fluída.

Capítulo 4

4. Resultados e Discussões

Os dados experimentais disponíveis na literatura das propriedades físicas dos ácidos graxos são mostrados na Tabela 16:

Tabela 16: Dados experimentais disponíveis na literatura das propriedades físicas dos ácidos graxos

Ácidos Graxos	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	$\Delta_f G^0$ (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
C 4:0	436,42 ^a	615,20 ^a	40,64 ^a	-377300 ^b
C 6:0	478,38 ^c	663,00 ^c	33,77 ^a	-338000 ^b
C 8:0	512,01 ^c	694,26 ^a	27,79 ^a	-325000 ^b
C 10:0	541,92 ^c	726,00 ^c	22,50 ^a	-305000 ^b
C 12:0	571,40 ^d	743,43 ^c	18,67 ^e	-
C 14:0	599,00 ^d	765,19 ^e	16,44 ^e	-
C 16:0	622,30 ^d	785,22 ^e	14,68 ^e	-
C 18:0	648,10 ^d	805,09 ^e	13,27 ^e	-

^a Andereya et al. (1965) apud NIST (2010), ^b Pedley et al. (1986),

^c Ambrose & Ghiassee (1987), ^d Ashour & Wennersten (2000)

apud Araujo & Meirelles (2000), ^e D'Souza & Teja (1987) apud NIST (2010).

Antes do cálculo da estimativa das propriedades físicas dos componentes presentes na produção de biodiesel, houve uma comparação entre os dados disponíveis de ácidos graxos na literatura e calculados, usando os métodos descritos acima. Os resultados foram comparados com a literatura, utilizando como função objetivo:

$$\Delta PF(\%) = 100 \sqrt{\frac{(PF_{co}^{lit} - PF_{co}^{trab})^2}{PF_{co}^{lit}}} \quad (123)$$

A derivação absoluta média entre os dados experimentais e calculados usando os métodos selecionados é mostrada na Tabela 17:

Tabela 17: Desvio absoluto médio das propriedades dos ácidos graxos calculadas (T_b , T_c , P_c , $\Delta_f G^0$) comparando-se com os dados experimentais disponíveis

Métodos	Derivação Absoluta Média (%)			
	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	$\Delta_f G^0$ (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
Joback & Reid (1987)	9,50	8,75 ^a 2,13 ^b	8,98	2,18
Marrero & Gani (2001)	1,25	6,81	3,89	2,04
Fedors, reportado por Reid et al. (1987)	-	1,70	-	-
Tu (1995)	-	1,70	-	-

^a Com T_b estimado usado o métodos de Joback & Reid (1987), ^b Com T_b estimado usando o método de Marrero & Gani (2001).

A estimativa das propriedades físicas dos componentes, se comparadas com o os dados experimentais presentes na literatura, apresentaram menor desvio para os seguintes métodos dentre os utilizados, vistos na Tabela 18:

Tabela 18: Métodos de estimativa das propriedades físicas escolhido segundo menor desvio se comparado com a literatura

Propriedades Físicas Estimadas	Métodos Utilizados
Temperatura de ebulição (T_b)	Marrero & Gani (2001)
Temperatura crítica (T_c)	Fedors (1982)
Pressão Crítica (P_c)	Marrero & Gani (2001)
Gibbs de Formação ($\Delta_f G^0$)	Marrero & Gani (2001)

Devido a menor desvio comparado com os dados estimados encontrados, os métodos apresentados na tabela acima foram os selecionados para cálculo destas propriedades.

Os dados das propriedades físicas presentes na literatura e os estimados para cada ácido graxo, assim como para os ésteres metílicos e etílicos, podem ser vistos na integra no **Apêndice 1**.

Se os dados do fator acêntrico e da capacidade calorífica do gás ideal estimados forem comparados com os dados estimados encontrados na literatura, como os apresentados no DIADEM (2000), observam-se os seguintes desvios médios para cada método, observados na Tabela 19:

Tabela 19: Desvio absoluto médio das propriedades físicas dos ácidos graxos calculadas (ω e cp^0) comparando-se com os dados experimentais disponíveis

Métodos	Propriedades Físicas	Desvio Absoluto Médio (%)
Reid (1987)	ω	27,93
Han & Peng (1993)		7,14
Constatinou et al. (1995)		10,56
Reid (1987)	cp^0 ^b	25,43
Rihani e Doraiswamy (1965)		7,70
Cedeño et al. (2000)		11,93
Equação Rowlinson-Bondi ^a		12,51

^a Reportada por Poling et al. (1994) ^b a 298,15 K

Devido a menor desvio comparado com os dados estimados encontrados, o método de Han & Peng (1993) foi o escolhido para estimar o fator acêntrico e o método de Rihani e Doraiswamy (1965) foi o escolhido para estimar a capacidade calorífica do gás ideal.

4.1 Equilíbrio de Fases

Este capítulo apresenta previamente os resultados da representação da literatura de alguns sistemas para equilíbrio de fases em sistemas binários, ternários e quaternários e posteriormente inclui o equilíbrio químico em sistemas pseudo-quaternários.

Foram escolhidos para representação dos dados experimentais utilizando o modelo proposto, diferentes sistemas em equilíbrio para componentes presentes na produção de biodiesel.

Os resultados obtidos foram comparados com a literatura, utilizando como função objetivo a mostrada abaixo:

$$\Delta x(\%) = 100 \sqrt{\sum_k^{NF} \sum_i^{NC} \left[\frac{(x_{ik}^{lit} - x_{ik}^{trab})^2}{NF \cdot NC} \right]} \quad (124)$$

Onde x_{ik}^{lit} se refere ao valor da fração molar encontrado na literatura e x_{ik}^{trab} nesse trabalho.

4.1.1 Biodiesel Metílico

O desvio absoluto médio (fração molar) e o tempo computacional para cada sistema escolhido da literatura com presença do metanol podem ser vistos na Tabela 20:

Tabela 20: Desvio médio absoluto (% fração molar) e tempo computacional para cada sistema representado

	Sistema	Equilíbrio	Desvio médio absoluto (% fração molar)	Tempo computacional médio (s)	Referência
Binário	Trioleína - Metanol	ELV	0,69	0,18	Glisic et al. (2007)
	Metanol - Glicerina	ELV	0,89	0,18	Soujanya et al. (2010)
	Metanol - Oleato de metila	ELV	0,52	0,16	Fang et al. (2008)
	Metanol - Laurato de metila	ELV	1,22	0,18	Shimoyama et al. (2007a)
	Metanol - Miristato de metila	ELV	1,83	0,17	Shimoyama et al. (2007a)
Ternário	Oleato de metila - Metanol-Glicerol	ELL ELLV	1,51 0,49	25,13 25,72	Andreatta et al. (2008)
	Linoleato de metila - Metanol - Glicerol	ELL	2,17	29,65	M-J. Lee et al. (2010)
	Oleato de metila - Metanol-Glicerol - Água	ELL	(V1)1,20 (V2)1,08	6,23 241,36	Felice et al. (2008)
Quaternário	Oleato de metila - Metanol-Glicerol - Hexano	ELL	(V1)1,40 (V2)1,22	6,68 244,31	Tizvar et al. (2008)

As propriedades físicas dos componentes utilizados nos sistemas estudados nesta etapa de representação de equilíbrio de fases podem ser vistas na Tabela 21:

Tabela 21: Propriedades físicas dos compostos utilizados nos estudos de caso

Óleo	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ .mol ⁻¹)	ω	$\Delta_f H^0$ (J.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^0$ (J.mol ⁻¹)	cp^0 (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹) a 298K
Trioleína	977,88 ^a	3,34 ^a	3250	1,978	-440727	-411807	304,87
Metanol	512,60 ^b	80,90 ^b	117 ^b	0,566 ^b	-200940 ^b	-162320 ^b	43,99 ^b
Glicerol	850,00 ^b	75,00 ^b	264 ^b	0,513 ^b	-138121 ^b	-106859 ^b	115,28 ^b
Oleato de Metila	764,00 ^b	12,80 ^b	1060 ^b	1,049 ^b	-626000 ^b	-170900 ^b	442,64 ^b
Laurato de Metila	708,91	17,46	784	0,718	-643620	-254967	324,76
Miristato de Metila	735,98	15,61	897	0,790	-685278	-238839	373,22
Linoleato de Metila	788,88	13,29	1094	0,940	-543052	-65030	418,68
Hexano	507,60 ^b	30,25 ^b	371 ^b	0,301 ^b	-166940 ^b	-415400 ^b	141,79 ^b
Água	647,13 ^b	220,55 ^b	55,9 ^b	0,345 ^b	-241810 ^b	-237210 ^b	33,58 ^b

^a Estimado usando o método de Constatinou & Gani (1995) por Glisic et al. (2007)

^b DIADEM (2000)

4.1.1.1 Sistemas Binários

A representação dos dados de equilíbrio líquido-vapor para um sistema contendo metanol e glicerol, utilizando o modelo proposto, a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK-EOS) e parâmetro de interação k_{ij} igual a 0,013, este último calculado pela equação (77) e posteriormente ajustado por aumento ou diminuição em busca de melhor representação dos dados experimentais, é apresentado na Figura 5 abaixo:

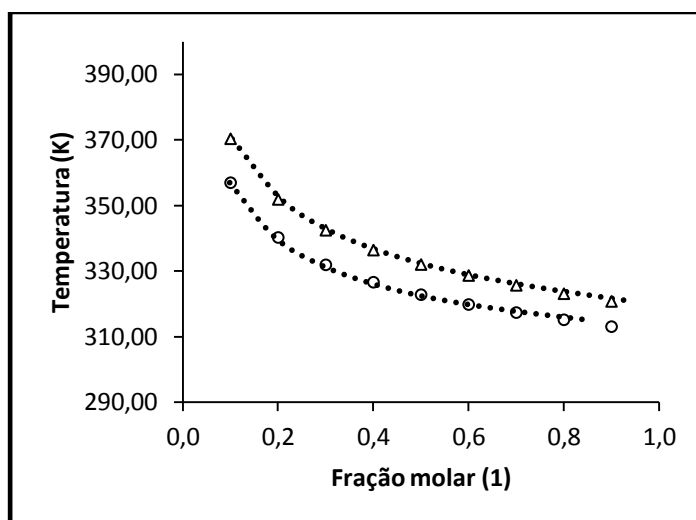


Figura 5. Sistema: ELV entre Metanol (1) e Glicerol (2). Dados experimentais (SOUJANYA et al., 2010): $\circ$ $P=0,3202$ bar e Δ $P=0,4530$ bar, $\cdots$ SRK-EOS com $k_{ij}=0,013$ e $\Delta k_{ij}=0,0$

Fez-se o mesmo para outros sistemas, ou seja, a representação dos dados de equilíbrio líquido-vapor, utilizando também o modelo proposto e a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK-EOS), apresentadas nas Figuras 6 a 9 a seguir:

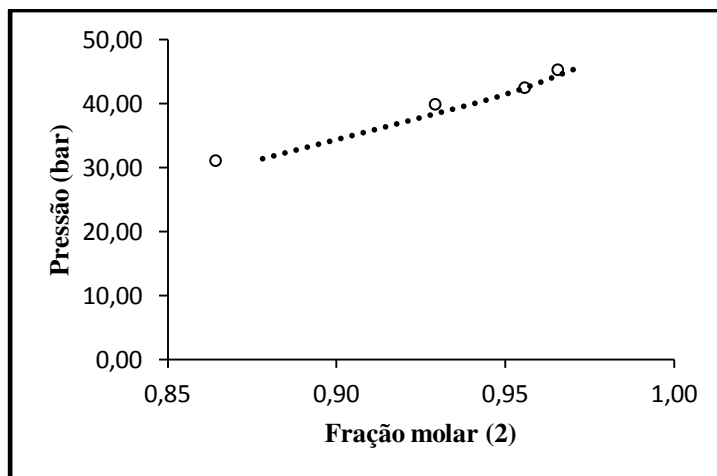


Figura 6. Sistema: ELV entre Trioleína (1) e Metanol (2). $\circ$ Dados experimentais (GLISIC et al., 2007), $\cdots$ SRK-EOS com $k_{ij} = -0,092131$ e $l_{ij} = 0,094685$.

Os parâmetros de interação $k_{ij} = -0,092131$ e $l_{ij} = 0,094685$ foram calculados por Glisic et al. (2007).

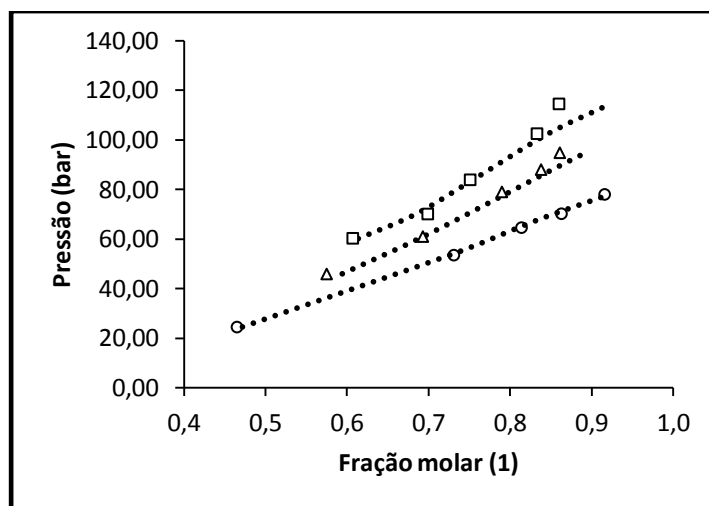


Figura 7. Sistema: ELV entre C18 Ester Metílico (1) e Metanol (2). Dados experimentais (FANG et al., 2008): $\circ$ $T = 523$ K, Δ $T = 548$ K e $\square$ $T = 573$ K, $\cdots$ SRK-EOS com $k_{ij} = 0,11$ e $l_{ij} = 0,145$

Os parâmetros de interação $k_{ij} = 0,11$ e $l_{ij} = 0,145$ foram calculados por Fang et al. (2007).

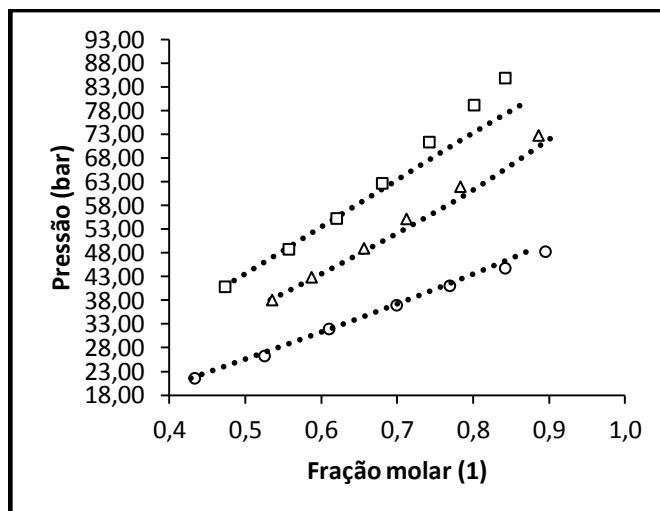


Figura 8. Sistema: ELV entre Laurato de Metila (1) e Metanol (2). Dados experimentais (SHIMOYAMA et al., 2007a): $\circ$ T= 493 K, Δ T= 523 K e $\square$ T= 543 K, .. SRK-EOS com $\circ$ $k_{ij}= 0,06$, Δ $k_{ij}= 0,08$ e $\square$ $k_{ij}= 0,011$

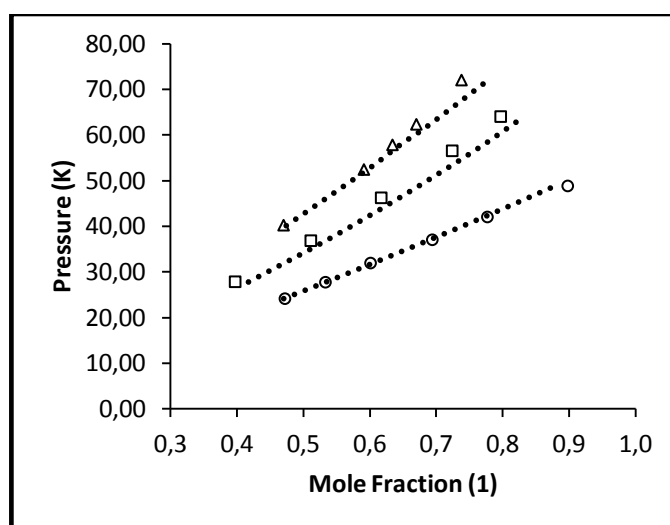


Figura 9. Sistema: ELV entre Miristato de Metila (1) e Metanol (2). Dados experimentais (SHIMOYAMA et al., 2007a): $\circ$ T= 493K, Δ T= 523K e $\square$ T= 543K, .. SRK-EOS com $\circ$ $k_{ij}=0,045$, Δ $k_{ij}=0,063$ e $\square$ $k_{ij}=0,076$

Nestes últimos sistemas binários, os parâmetros de interação k_{ij} , também foram calculados utilizando-se a equação (77) e posteriores ajustes.

É importante ressaltar que neste sistema as propriedades físicas para os componentes Laurato de Metila e Miristato de Metila foram estimadas pelos métodos de contribuição de grupos, o que aumentou o desvio do calculado se comparado com o experimental. Porém verifica-se boa representação mesmo com a utilização destas estimativas.

Em sistemas binários, em geral houve boa representação dos dados, com desvio médio absoluto (fração molar) de 1,03%. Devido à utilização da equação de estado cúbica com regra de mistura simples e por isso uma menor precisão na representação de resultados, verifica-se que para pontos próximos de 1 por exemplo, como visto na Figura 6, o desvio é maior.

4.1.1.2 Sistemas Ternários

A representação dos dados de equilíbrio de fases para sistemas ternários em equilíbrio líquido-líquido, utilizando o modelo proposto e a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK-OS), pode ser vista nas Figuras 10 e 11:

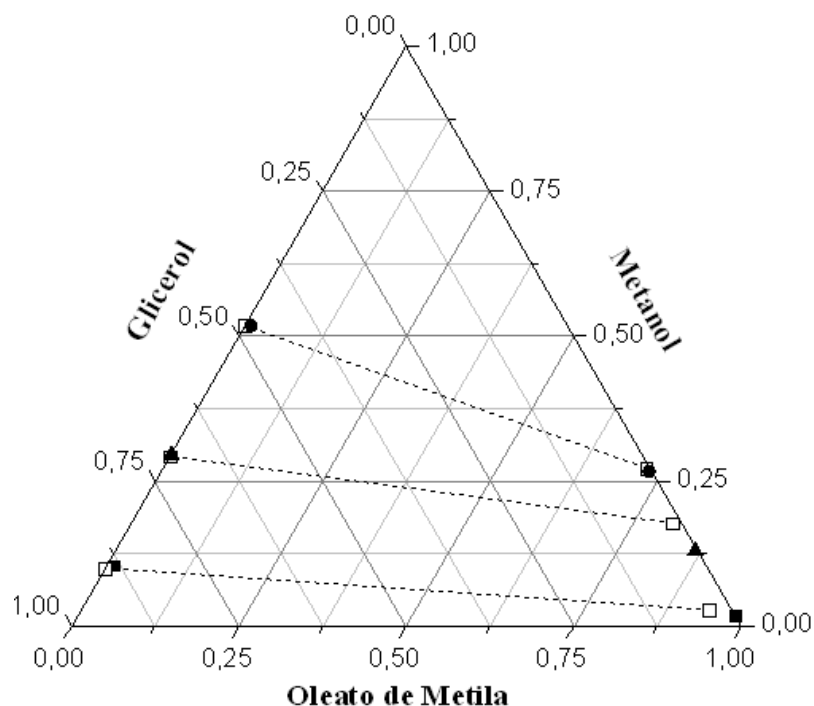


Figura 10. Sistema: ELL entre Oleato de Metila, Metanol e Glicerol ■ Dados experimentais a $T=313\text{ K}$, ● Dados experimentais a $T=353\text{ K}$ e ▲ Dados experimentais a $T=373\text{ K}$ (ANDREATTA et al., 2008) ∙ SRK-EOS

Para valores de parâmetros de interação k_{ij} e l_{ij} considerados nulos, o modelo apresentou melhor representação dos dados experimentais para sistemas contendo Oleato

de Metila, Metanol e Glicerol, tanto em equilíbrio líquido-líquido como visto na figura acima, como em equilíbrio líquido-líquido-vapor, visto ainda nesta seção.

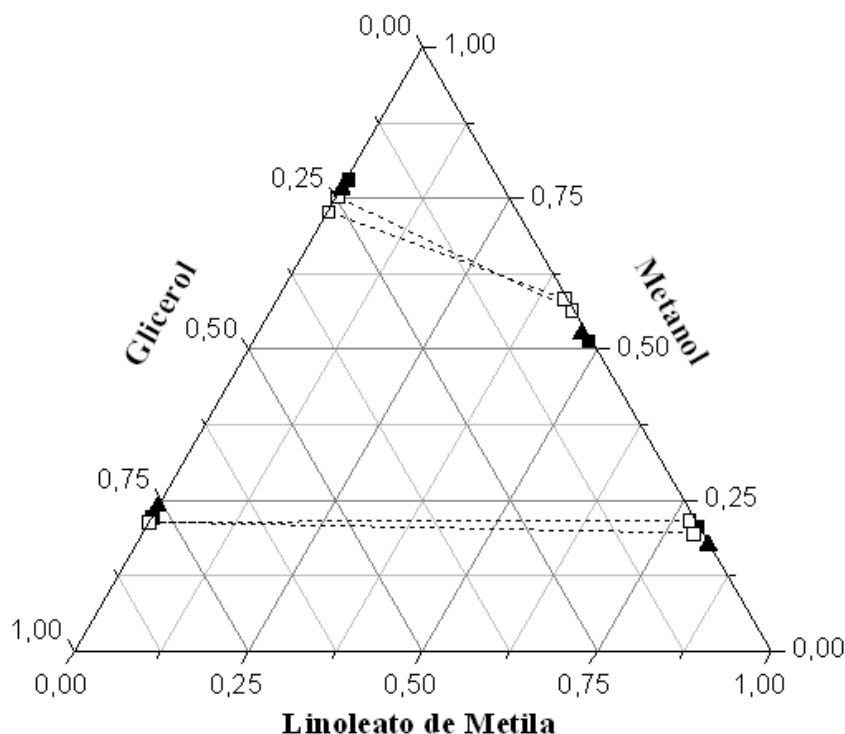


Figura 11. Sistema: ELL entre Linoleato de Metila, Metanol e Glicerol ■ Dados experimentais a $T = 298,2 \text{ K}$ e ▲ Dados experimentais a $T = 308,2 \text{ K}$ (M.-J. LEE et al., 2010) .. SRK-EOS com $k_{ij} = -0,08$ entre Linoleato de Metila e Metanol.

Para o sistema contendo Linoleato de Metila, Metanol e Glicerol, observado acima, o parâmetro de interação k_{ij} igual a $-0,08$ foi calculado utilizando-se a equação (77) e posteriores ajustes. Neste sistema as propriedades físicas para o componente Laurato de Metila também precisaram ser estimadas por métodos de contribuição de grupos, o que também pode explicar maior desvio entre o calculado e o experimental se comparado com os outros sistemas, uma vez que estes métodos já trazem desvios em seus cálculos.

Já a representação dos dados de equilíbrio de fases para sistemas ternários em equilíbrio líquido-líquido-vapor, utilizando também o modelo proposto e a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, pode ser vista na Figura 12:

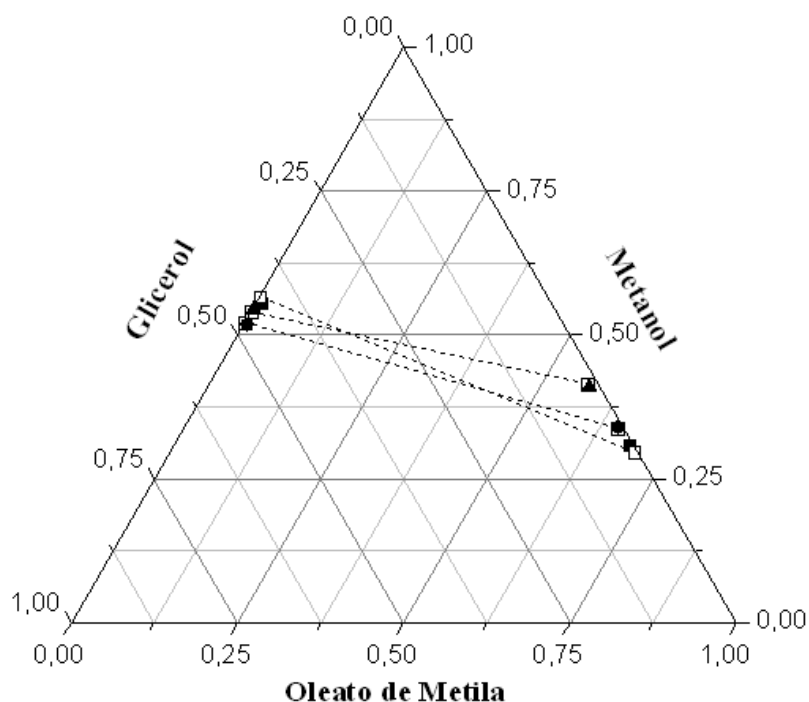


Figura 12. Sistema: ELLV entre Oleato de Metila, Metanol e Glicerol ■ Dados experimentais a $T=353\text{ K}$, ● Dados experimentais a $T=373\text{ K}$ e ▲ Dados experimentais a $T=393\text{ K}$ (ANDREATTA et al., 2008) ··· SRK-EOS

Em sistemas ternários, em geral houve também boa representação dos dados, com desvio médio absoluto (fração molar) de 1,39%. O desvio é maior quando se trabalha com equilíbrio líquido-líquido, uma vez que equações de estado costumam apresentar melhores resultados em sistemas com presença de fase vapor, como visto na boa representação dos resultados de equilíbrio líquido-vapor em sistemas binários, e também na melhor representação dos resultados de equilíbrio líquido-líquido-vapor se comparado com equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários.

Para determinadas concentrações dos reagentes não ocorre boa representação dos dados, e para maiores temperaturas a representação é melhor. O desvio médio absoluto, incluindo todas as linhas de amarração assim como todas as temperaturas, para o sistema ELL entre Oleato de Metila, Metanol e Glicerol, com dados experimentais de Andreatta et

al. (2008) é de 3,99% (fração molar). Para o mesmo sistema, detalhando os desvios médios para as temperaturas de 313 K, 333 K, 353K, 373 K e 393 K, tem-se: 6,83%, 5,44%, 2,06%, 2,76% e 2,87%, respectivamente. Para o sistema ELLV entre Oleato de Metila, Metanol e Glicerol com dados experimentais também de Andreatta et al. (2008) , observa-se um desvio médio absoluto considerando-se todas as linhas de amarração assim como todas as temperaturas de 3,77% e para detalhando para as temperatura de 353 K, 373 K e 393 K, o desvio médio absoluto é de 6,09%, 2,29% e 2,95% respectivamente. Por último, para o sistema ELL entre Linoleato de Metila, Metanol e Glicerol, com dados experimentais de M.-J. Lee et al. (2010) , o desvio médio absoluto total é de 2,37% e para as temperaturas de 298,2 K, 308,2 K e 318,2 K é de 3,25%, 0,59% e 3,27%, respectivamente.

Todos os valores experimentais e calculados para os sistemas ternários metílicos podem ser visto no **Apêndice 2**.

4.1.1.3 Sistemas Quaternários

Já a representação dos dados de equilíbrio de fases líquido-líquido para sistemas quaternários, utilizando o modelo proposto e a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, pode ser vista nas Tabelas 22 e 23:

Tabela 22: Sistema: ELL entre Oleato de Metila, Metanol Glicerol e Hexano. Dados experimentais obtidos de Tizvar et al. (2008).

Linha de Amarração	Versão GAMS	Componentes	Experimental		Calculado		Desvio Médio Absoluto (% Fração Molar)
			Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	
1	1	Oleato de Metila	0,076	0,007	0,070	0,000	1,21
		Metanol	0,024	0,211	0,040	0,230	
		Glicerol	0,012	0,774	0,020	0,770	
		Hexano	0,888	0,008	0,870	0,000	
	2	Oleato de Metila	0,076	0,007	0,090	0,000	1,59
		Metanol	0,024	0,211	0,040	0,215	
		Glicerol	0,012	0,774	0,020	0,775	
		Hexano	0,888	0,008	0,850	0,010	
	1	Oleato de Metila	0,208	0,002	0,200	0,000	1,18
		Metanol	0,012	0,241	0,030	0,230	
		Glicerol	0,012	0,755	0,020	0,770	
		Hexano	0,768	0,002	0,750	0,000	
4	2	Oleato de Metila	0,208	0,002	0,200	0,000	1,05
		Metanol	0,012	0,241	0,030	0,225	
		Glicerol	0,012	0,755	0,010	0,765	
		Hexano	0,768	0,002	0,760	0,010	
	1	Oleato de Metila	0,273	0,005	0,270	0,000	1,22
		Metanol	0,028	0,355	0,040	0,350	
		Glicerol	0,000	0,636	0,020	0,650	
		Hexano	0,689	0,004	0,670	0,000	
7	2	Oleato de Metila	0,273	0,005	0,280	0,000	0,61
		Metanol	0,028	0,355	0,030	0,355	
		Glicerol	0,000	0,636	0,010	0,635	
		Hexano	0,689	0,004	0,680	0,010	

Tabela 23: Sistema: ELL entre Oleato de Metila, Metanol Glicerol e Água. Dados experimentais obtidos de Felice et al. (2008).

Linha de Amarração	Versão GAMS	Componentes	Experimental		Calculado		Desvio Médio Absoluto (% Fração Molar)
			Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	
1	1	Oleato de Metila	0,978	0,000	0,940	0,000	1,85
		Metanol	0,021	0,206	0,040	0,190	
		Glicerol	0,001	0,794	0,020	0,810	
		Água	0,000	0,000	0,000	0,000	
	2	Oleato de Metila	0,978	0,000	0,950	0,000	1,49
		Metanol	0,021	0,206	0,040	0,190	
		Glicerol	0,001	0,794	0,010	0,810	
		Água	0,000	0,000	0,000	0,000	
2	1	Oleato de Metila	0,978	0,001	0,950	0,000	1,38
		Metanol	0,021	0,152	0,030	0,140	
		Glicerol	0,001	0,788	0,020	0,790	
		Água	0,000	0,059	0,000	0,070	
	2	Oleato de Metila	0,978	0,001	0,950	0,000	1,27
		Metanol	0,021	0,152	0,030	0,143	
		Glicerol	0,001	0,788	0,010	0,800	
		Água	0,000	0,059	0,010	0,057	
3	1	Oleato de Metila	0,959	0,001	0,940	0,000	0,99
		Metanol	0,040	0,186	0,040	0,187	
		Glicerol	0,001	0,690	0,020	0,687	
		Água	0,000	0,123	0,000	0,129	
	2	Oleato de Metila	0,959	0,001	0,940	0,000	0,90
		Metanol	0,040	0,186	0,040	0,190	
		Glicerol	0,001	0,690	0,010	0,695	
		Água	0,000	0,123	0,010	0,115	

Observa-se melhor representação entre o calculado e o experimental na Fase 2 (glicerol) se comparada com a representação na Fase 1 (biodiesel).

Verifica-se boa representação dos dados em sistemas quaternários, com desvio médio absoluto (fração molar) de 1,23%. O desvio médio absoluto (fração molar) não ultrapassa os 2% e não chega a 1% para algumas linhas de amarração.

Como os sistemas quaternários apresentam modificação em sua modelagem, os resultados e a principalmente os desvios não podem ser comparados com os sistemas binários e ternários vistos anteriormente.

Nestes cálculos, também se verificou que a versão 2 apresentou maior tempo computacional de cálculo e seu desvio menor se comparado com a versão 1 não é considerável, portanto, os próximos testes para quatro componentes utilizaram apenas a versão 1.

4.1.2 Biodiesel Etílico

O desvio médio absoluto (fração molar) e o tempo computacional para cada sistema escolhido da literatura com presença do etanol podem ser vistos na Tabela 24:

Tabela 24: Desvio médio absoluto (% fração molar) e tempo computacional para cada sistema representado.

	Sistema	Equilíbrio	Desvio médio absoluto (% fração molar)	Tempo computacional médio (s)	Referência
Binário	Laurato de Etila - Etanol	ELV	0,44	0,14	Shimoyama et al. (2008)
	Glicerol - Etanol	ELV	0,84	0,15	Oliveira et al. (2009)
Ternário	Miristato de Etila - Etanol	ELV	0,68	0,14	Shimoyama et al. (2008)
	Ácido Oléico – Etanol - Água	ELL	2,10	26,07	Zhang & Hill (1991)

As propriedades físicas dos componentes utilizados nos sistemas estudados nesta etapa de representação de equilíbrio de fases podem ser vistas na Tabela 20:

Tabela 25: Propriedades físicas dos compostos utilizados nos estudos de caso

Óleo	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ .mol ⁻¹)	ω	$\Delta_f H^0$ (J.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^0$ (J.mol ⁻¹)	cp^0 (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹) a 298K
Laurato de Etila	734,90	16,48	840,55	0,754	-664449	-246903	349,15
Etanol	514,00 ^a	61,37 ^a	168,00 ^a	0,644 ^a	-159860 ^a	-173860 ^a	65,00 ^a
Glicerol	850,00 ^a	75,00 ^a	264,00 ^a	0,513 ^a	-138121 ^a	-106859 ^a	115,28 ^a
Miristato de Etila	759,85	14,85	953,11	0,825	-706107	-230775	397,61
Ácido Oleico	781,00 ^a	13,90 ^a	1000,00 ^a	1,182 ^a	-762120 ^b	-26100 ^a	417,63 ^a
Água	647,13 ^a	220,55 ^a	55,90 ^a	0,345 ^a	-241810 ^a	-237210 ^a	33,58 ^a

^a DIADEM (2000)^b Estimado utilizando o método de Marrero & Gani (2001)

4.1.2.1 Sistemas Binários

A representação dos dados de equilíbrio líquido-vapor para um sistema contendo Laurato de etila e Etanol, utilizando o modelo proposto, a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK-EOS) é apresentado na Figura 13 abaixo:

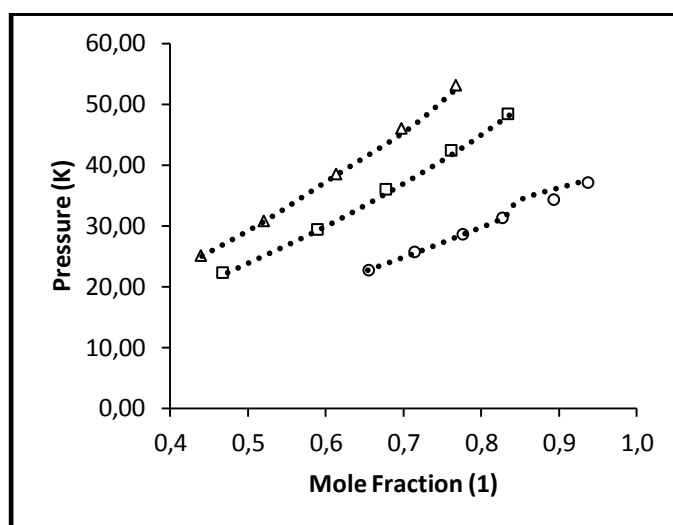


Figura 13. Sistema: ELV entre Laurato de Etila (1) e Etanol (2). Dados experimentais (SHIMOYAMA et al., 2007b): ○ T= 493 K, □ T= 523 K e △ T= 543 K, ··· SRK-EOS

Fez-se o mesmo para outros sistemas, ou seja, a representação dos dados de equilíbrio líquido-vapor, utilizando também o modelo proposto e a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK-EOS), apresentadas nas Figuras 14 e 15 a seguir:

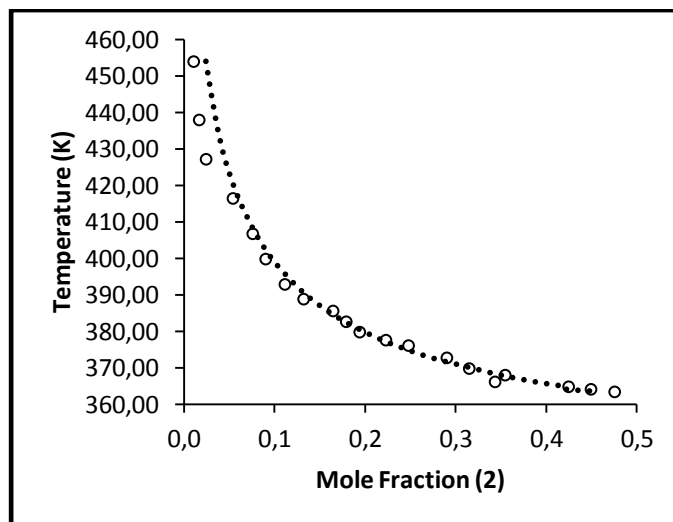


Figura 14. Sistema: ELV entre Glicerol (1) e Etanol (2). $\circ$ Dados experimentais (Oliveira et al., 2009) e $\cdots$ SRK-EOS

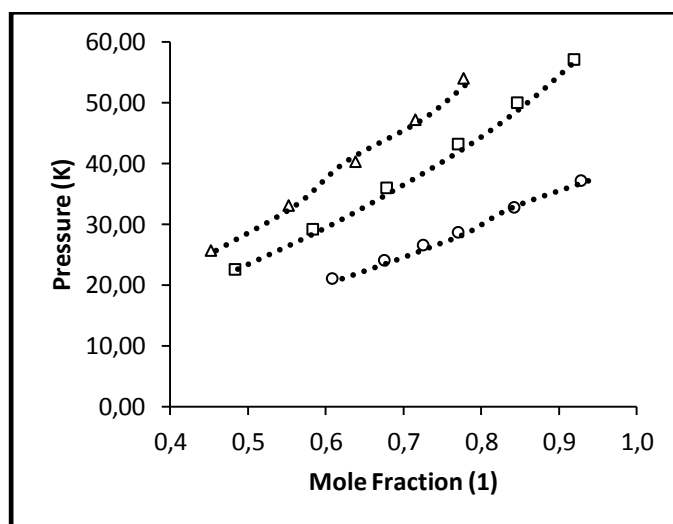


Figura 15. Sistema: ELV entre Miristato de Etila (1) e Etanol (2). Dados experimentais (SHIMOYAMA et al., 2007b): $\circ$ $T=493$ K, $\square$ $T=523$ K e Δ $T=543$ K, $\cdots$ SRK-EOS

Verifica-se boa representação dos dados experimentais pelo modelo proposto para sistemas binários, com desvio médio absoluto total de 0,65% (fração molar).

4.1.2.2 Sistemas Ternários

A representação dos dados de equilíbrio de fases para sistemas ternários em equilíbrio líquido-líquido, utilizando o modelo proposto e a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK-OS), pode ser vista na Figura 16:

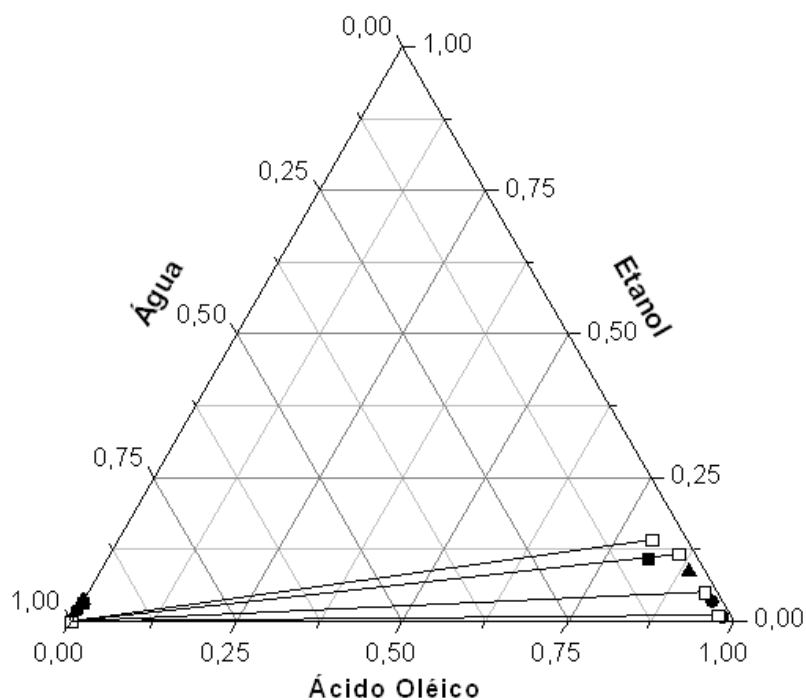


Figura 16. Sistema: ELL entre Ácido Oléico, Etanol e Água. Dados experimentais (ZHANG & HILL, 1991): ● $T = 293,15 \text{ K}$, ▲ $T = 303,15 \text{ K}$ e ■ $T = 333,15 \text{ K}$, □ SRK-EOS

Os dados experimentais para o sistema ternário foram também bem representados pelo modelo proposto, com desvio médio absoluto de 2,10% (fração molar).

Observa-se poucos sistemas ou dados experimentais na literatura quando se utiliza etanol como reagente na produção de biodiesel, o que justifica a menor quantidade de sistemas representados nesse caso.

4.2 Equilíbrio Químico e de Fases

Uma vez realizada a confirmação da boa representação dos dados experimentais pelo modelo proposto, adicionou-se ao cálculo o equilíbrio químico, que leva em consideração também o coeficiente estequiométrico, o grau de avanço, propriedades físicas de formação e capacidade calorífica do gás ideal. Dados de equilíbrio químico e de fases para sistemas quaternários contendo óleo, álcool, biodiesel e glicerol não foram encontrados na literatura, portanto, os resultados obtidos a seguir foram preditivos.

Todas as propriedades físicas dos pseudo-componentes (óleos e ésteres) necessárias nesta etapa do trabalho e calculadas conforme a metodologia detalhada anteriormente, podem ser vistas nas Tabelas 26, 27 e 28. É importante ressaltar que estes pseudo-componentes tiveram como aproximação o uso dos triacilgliceróis em seus cálculos, pelo fato de estes componentes possuírem valores em torno de 95% em sua composição.

Tabela 26: Propriedades Físicas Média dos Óleos

Óleo	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ .mol ⁻¹)	ω	$\Delta_f H^0$ (J.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^0$ (J.mol ⁻¹)	cp^0 (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹) a 298K
Coco	977,77	8,31	2390,54	1,704	-1834005	-652408	928,06
Palma	1030,77	7,42	3101,16	1,999	-1953837	-459086	1207,62
Canola	1041,19	7,31	3234,34	2,071	-1739961	-264060	1216,81
Soja	1042,21	7,32	3228,24	2,071	-1707665	-240690	1208,69
Girassol	1042,87	7,31	3233,51	2,076	-1678571	-219577	1205,27
Algodão	1030,99	7,38	3153,00	2,037	-1751037	-297139	1189,35
Milho	1028,85	7,47	3101,60	2,011	-1638551	-242897	1147,32
Amendoim	1041,16	7,30	3252,09	2,068	-1817298	-309159	1236,69

Tabela 27: Propriedades Físicas Média dos Ésteres Metílicos

Biodiesel	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ .mol ⁻¹)	ω	$\Delta_f H^0$ (J.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^0$ (J.mol ⁻¹)	cp^0 (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹) a 298K
Coco	711,63	17,07	814,22	0,738	-633353	-244939	335,97
Palma	747,90	13,74	1051,09	0,892	-673302	-180504	429,16
Canola	751,68	13,28	1095,48	0,931	-602005	-115490	432,22
Soja	756,84	13,30	1093,45	0,931	-591240	-107700	429,52
Girassol	759,57	13,28	1095,21	0,934	-581542	-100662	428,38
Algodão	748,05	13,55	1068,37	0,913	-605697	-126516	423,07
Milho	725,62	13,97	1045,43	0,898	-552740	-96274	407,99
Amendoim	751,86	13,25	1099,91	0,929	-623826	-127409	438,58

Tabela 28: Propriedades Físicas Média dos Ésteres Etfílicos

Biodiesel	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ .mol ⁻¹)	ω	$\Delta_f H^0$ (J.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^0$ (J.mol ⁻¹)	cp^0 (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹) a 298K
Coco	729,78	16,13	870,49	0,774	-654182	-236875	360,35
Palma	782,74	13,18	1107,38	0,925	-694135	-172438	453,55
Canola	795,47	12,78	1151,76	0,964	-622834	-107426	456,60
Soja	795,62	12,79	1149,73	0,964	-612069	-99636	453,89
Girassol	796,49	12,78	1151,49	0,966	-602371	-92598	452,76
Algodão	789,86	13,02	1124,65	0,946	-626526	-118452	447,45
Milho	784,24	13,42	1099,45	0,930	-572735	-88533	431,40
Amendoim	794,61	12,75	1155,62	0,961	-644441	-119428	462,71

4.2.1 Equilíbrio Químico e de Fases para biodiesel metílico

Vários foram os testes realizados utilizando o modelo proposto e as propriedades citadas acima, o que inclui variações de pressões, temperatura e razão molar (Óleo:Metanol).

Alguns dados não existem na literatura, como dados de razão molar 1:3 (Óleo:Metanol) e portanto a predição destes dados obtem dados artificiais. O objetivo dessa predição é observar se menores razões molares entre o óleo e o álcool poderiam atingir resultados satisfatórios de conversão em biodiesel, e comparar estes com os valores obtidos para as razões molares (Óleo:Metanol) presentes na literatura, que foram bem representadas pelo modelo. As variações de temperatura e pressão possuem o mesmo objetivo, ou seja, realizar um estudo em busca de melhores valores de conversão em biodiesel que poderiam gerar uma redução de custos para a indústria, por exemplo.

Para temperatura e pressão ambiente, ou seja, 25°C ou 298,15K, e 1atm ou 1,013bar, na razão de 1:3 (óleo/metanol), obteve-se os seguintes gráficos vistos nas Figuras 17 e 18, com e sem parâmetro de interação k_{ij} , calculado utilizando-se a equação (77), respectivamente:

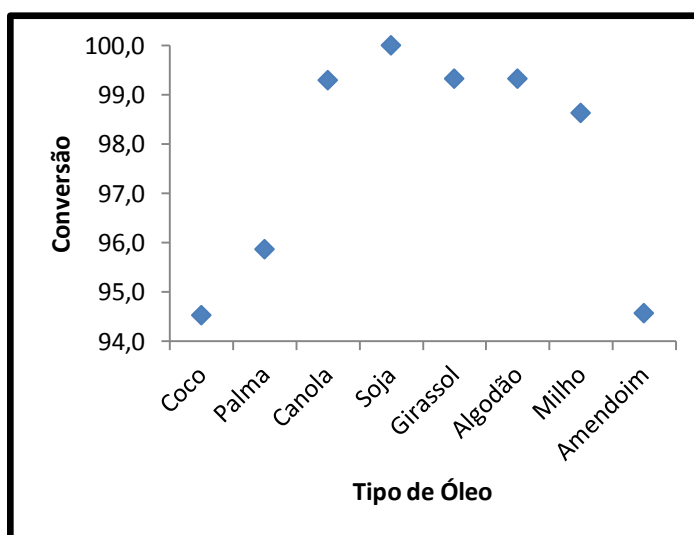


Figura 17. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T = 298,15 \text{ K}$, $P = 1,013 \text{ bar}$ e Razão Molar de 1:3 (Óleo/Metanol) utilizando parâmetro de interação k_{ij}

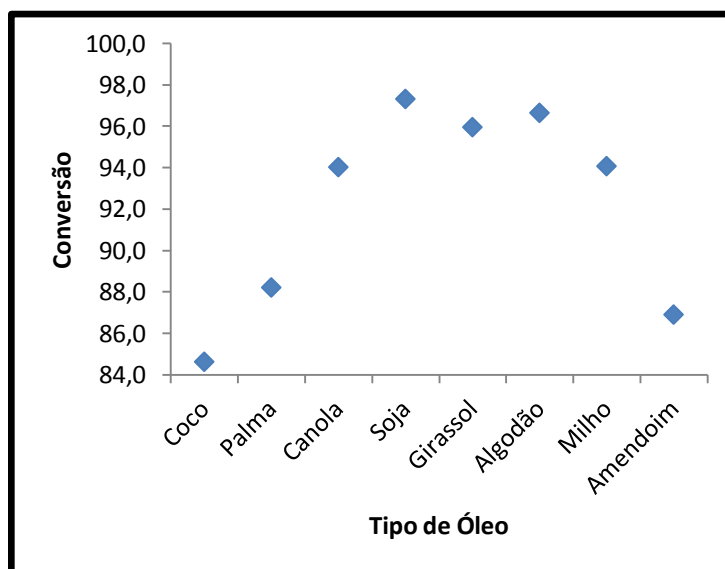


Figura 18. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T = 298,15 \text{ K}$, $P = 1,013 \text{ bar}$ e Razão Molar de 1:3 (Óleo/Metanol) sem parâmetro de interação k_{ij}

Observando-se os dados de propriedades físicas dos óleos escolhidos, encontra-se valores diferenciados para o óleo de coco e palma conforme esperado pela sua composição em ácidos graxos, e maior diferença de valores também para o óleo de girassol e amendoim. Essa maior diferenciação pode ser a possível causa do comportamento observado nas Figuras 17 e 18.

Optou-se por realizar cálculos utilizando e não utilizando parâmetro de interação k_{ij} , calculados pela Equação 77, pois conforme teste de sensibilidade feito para sistemas quaternários, visto após a apresentação dos gráficos de equilíbrio termodinâmico e químico (tópico 4.2.3 a seguir), alguns sistemas apresentam melhor representação com estes parâmetros e outros sem este parâmetro.

Observa-se na Figura 18, que sem utilizar os parâmetros de interação calculados pela Equação 77, a conversão em biodiesel para os diferentes óleos é menor, o que se aproxima mais do esperado para a razão molar (Óleo:Álcool) de 1:3.

Utilizando estes mesmos cálculos e aumentando-se a razão molar (óleo:metanol) de 1:3 para 1:6 e 1:9, obteve-se uma conversão total em biodiesel. Conforme esperado através

do descrito no trabalho de Nouredini & Zhu (1997) e Vicente et al. (2005), observou-se boa representação entre o experimental e o calculado, uma vez que encontrou-se valores muito próximos a 90 a 100% de conversão em biodiesel para razões molares (Óleo: Metanol) de 1:6, que consideraram a cinética da reação.

A seguir, apenas para ilustrar o comportamento e a diferenciação dos óleos, sendo alguns exotérmicos e outros endotérmicos, como visto nas energias de reação calculadas e mostradas na Tabela 29 a seguir. A Figura 19 e 20, com e sem parâmetro de interação k_{ij} , calculado utilizando-se a equação (77), respectivamente, mostram valores encontrados para a temperatura de 69 °C ou 342,15 K e razão molar de 1:3. Nesta temperatura e para razões molares de 1:6 e 1:9 a conversão citada para todos os óleos estudados e utilizado o modelo proposto foi total.

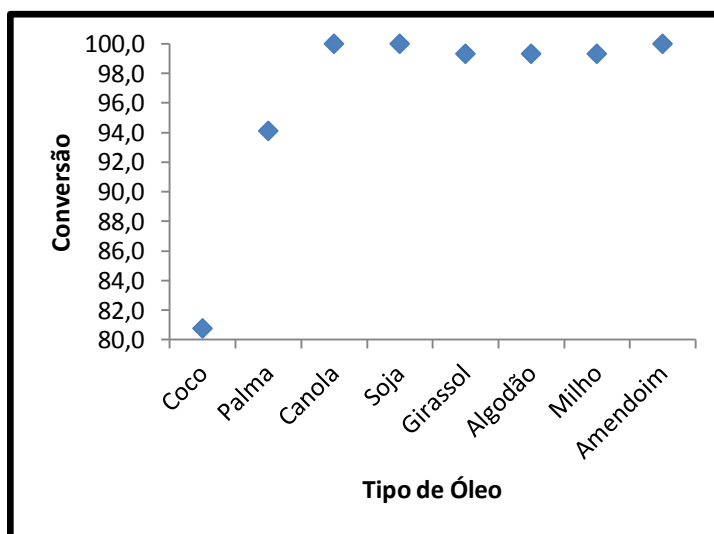


Figura 19. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 342,15\text{ K}$, $P= 1,013\text{ bar}$ e Razão Molar de 1:3 (Óleo:Metanol) utilizando parâmetro de interação k_{ij}

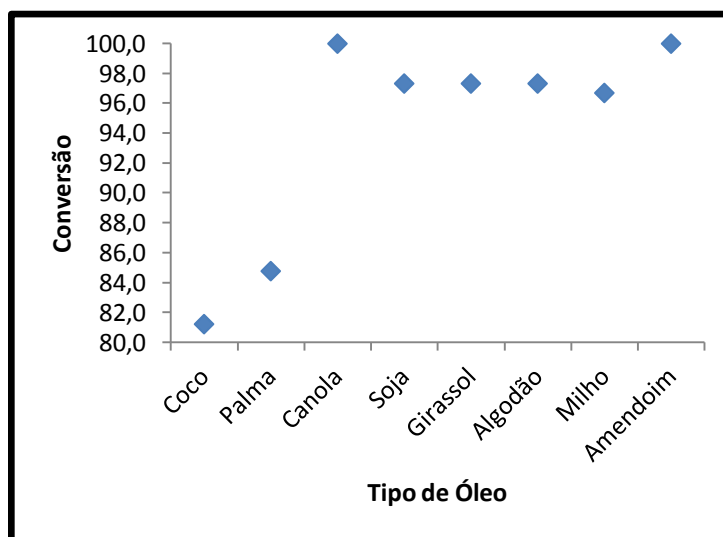


Figura 20. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 342,15 \text{ K}$, $P= 1,013 \text{ bar}$ e Razão Molar de 1:3 (Óleo:Metanol) sem parâmetro de interação k_{ij}

Tabela 29: Energia de Reação para diferentes óleos

Óleo	$\Delta H_{R}^{\circ} (g)$ (cal/mol)	$\Delta G_{R}^{\circ} (g)$ (cal/mol)
Coco	-1871,43	-2970,53
Palma	-7802,05	-4750,12
Canola	42778,80	-6501,58
Soja	8632,85	-7988,96
Girassol	3330,61	-7514,29
Algodão	-1983,52	-8779,01
Milho	5787,09	-7965,69
Amendoim	48394,29	-4414,36

As equações utilizadas no cálculo da energia de reação mostradas na tabela acima foram:

$$\begin{aligned}\Delta H_{R(g)}^o = & \left(-3 * \Delta H_{f(g)}^o \text{Álcool}\right) + \left(-1 * \Delta H_{f(g)}^o \text{Óleo}\right) \\ & + \left(3 * \Delta H_{f(g)}^o \text{Biodiesel}\right) + \left(1 * \Delta H_{f(g)}^o \text{Glicerol}\right)\end{aligned}\quad (125)$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{R(g)}^o = & \left(-3 * \Delta G_{f(g)}^o \text{Álcool}\right) + \left(-1 * \Delta G_{f(g)}^o \text{Óleo}\right) \\ & + \left(3 * \Delta G_{f(g)}^o \text{Biodiesel}\right) + \left(1 * \Delta G_{f(g)}^o \text{Glicerol}\right)\end{aligned}\quad (126)$$

Apesar de os óleos apresentarem valores muito próximos de propriedades físicas, os valores de entalpia de reação e energia de Gibbs de reação apresentam grande variação entre os diferentes óleos, o que afeta os dados calculados de equilíbrio na reação química.

No geral em diferentes processos na produção de biodiesel, a temperatura utilizada é em torno de 50 e 60 °C e as razões molares de 1:9. Nessa temperatura e pressão ambiente, observou-se uma conversão máxima em biodiesel, resultado esperado, uma vez que não se leva em consideração a taxa de reação e sua cinética.

Aumentando-se a pressão, visualiza-se o seguinte comportamento, conforme visto nas Figuras 21 a 26:

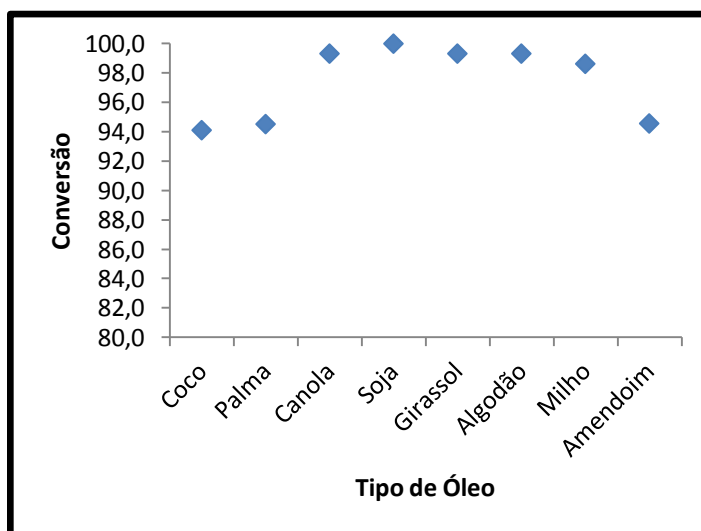


Figura 21. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 298,15$ K, $P= 10,013$ bar e Razão Molar de 1:3 (Óleo:Metanol) utilizando parâmetro de interação k_{ij}

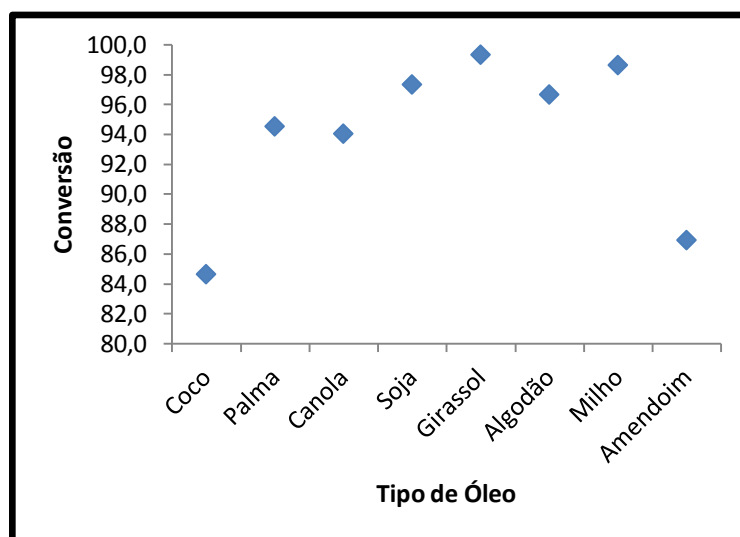


Figura 22. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 298,15$ K, $P= 10,013$ bar e Razão Molar de 1:3 (Óleo:Metanol) sem parâmetro de interação k_{ij}

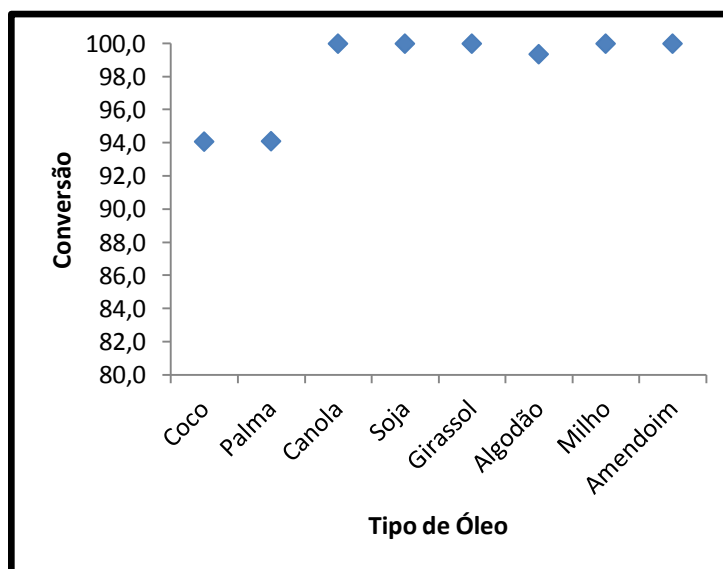


Figura 23. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 342,15$ K, $P= 10,013$ bar e Razão Molar de 1:3 (Óleo:Metanol) utilizando parâmetro de interação k_{ij}

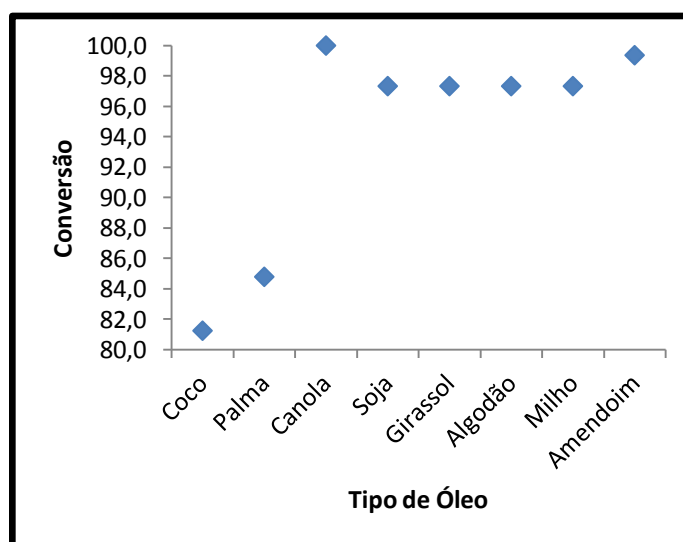


Figura 24. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 342,15$ K, $P= 10,013$ bar e Razão Molar de 1:3 (Óleo:Metanol) sem parâmetro de interação k_{ij}

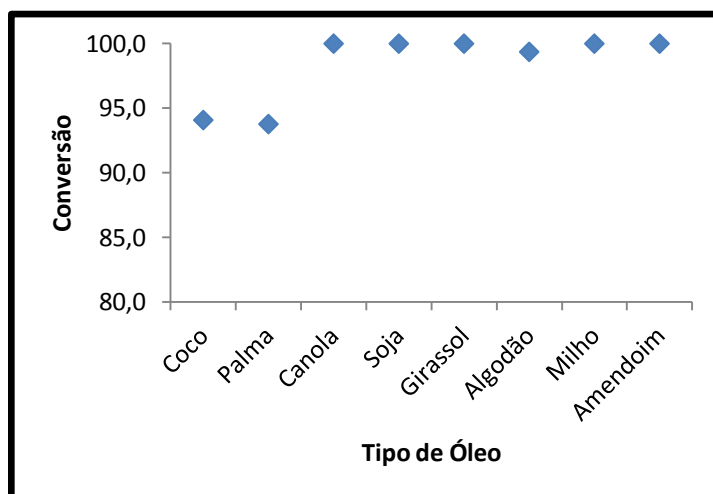


Figura 25. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 342,15$ K, $P= 50,013$ bar e Razão Molar de 1:3 (Óleo:Metanol) utilizando parâmetro de interação k_{ij}

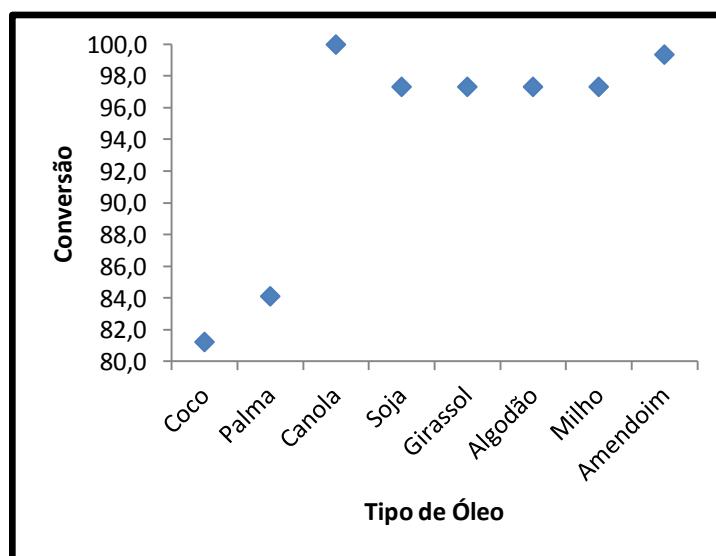


Figura 26. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 342,15$ K, $P= 50,013$ bar e Razão Molar de 1:3 (Óleo:Metanol) sem parâmetro de interação k_{ij}

Esses dados tabelados de conversão para os diferentes óleos podem ser vistos no **Apêndice 3**.

Para sistemas supercríticos, observa-se que os processos de produção de biodiesel utilizam uma razão molar de 1:25 a 1:40 (óleo: metanol) (VELEZ et al. 2010, BOER & BAHRI, 2011), temperaturas de em torno de 500 a 600K e pressões de 40 a 400bar (GLISIC et al., 2007; VELEZ et al., 2010; SHIMOYAMA et al., 2008, BOER & BAHRI, 2011). Maiores pressões e temperaturas devem ser utilizadas para dissolver o óleo quanto menor for a quantidade de metanol nesses sistemas (VELEZ et al. 2010).

Utilizando o modelo, para as conversões, pressões e temperaturas acima citadas, todos os sistemas apresentaram conversão total.

Os valores de frações molares para todos os testes podem ser vistos no **Apêndice 4**.

4.2.2 Equilíbrio Químico e de Fases para biodiesel etílico

O mesmo foi feito para o biodiesel etílico, ou seja, utilizando o modelo proposto, calculou-se o equilíbrio químico e de fases para oito diferentes óleos vegetais.

Para temperatura e pressão ambiente, ou seja, 25°C ou 298,15K, e 1atm ou 1,013bar, na razão de 1:3 (Óleo/Etanol), obteve-se os seguintes gráficos vistos nas Figuras 27 e 28, com e sem parâmetro de interação k_{ij} calculado utilizando-se a equação (77), respectivamente:

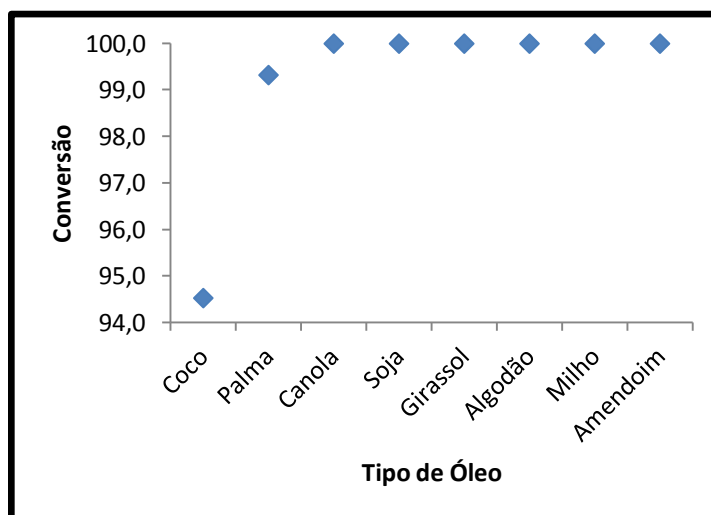


Figura 27. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 298,15$ K, $P= 1,013$ bar e Razão Molar de 1:3 (Óleo/Etanol) utilizando parâmetro de interação k_{ij}

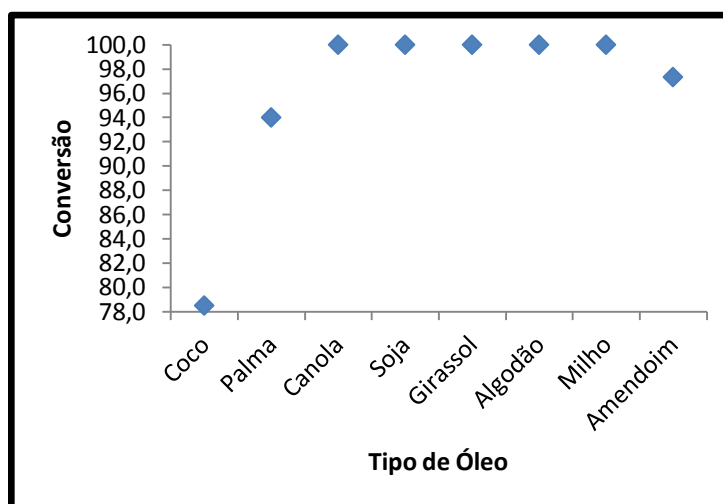


Figura 28. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 298,15$ K, $P= 1,013$ bar e Razão Molar de 1:3 (Óleo/Etanol) sem parâmetro de interação k_{ij}

Se comparado com os resultados de equilíbrio químico e de fases obtidos para o biodiesel metílico, conforme esperado, observa-se maior conversão para o biodiesel etílico nas mesmas condições de temperatura, pressão e razão molar.

Aumentando-se a razão molar (óleo:etanol) de 1:3 para 1:6 e 1:9, obteve-se utilizando estes cálculos uma conversão total.

A Figura 28 e 29, com e sem parâmetro de interação k_{ij} calculado utilizando-se a equação (77), respectivamente, mostram valores encontrados para a temperatura de 69°C ou 342,15K e razão molar de 1:3. Nesta temperatura e para razões molares (óleo:etanol) de 1:6 e 1:9 a conversão citada para todos os óleos estudados e utilizado o modelo proposto foi total.

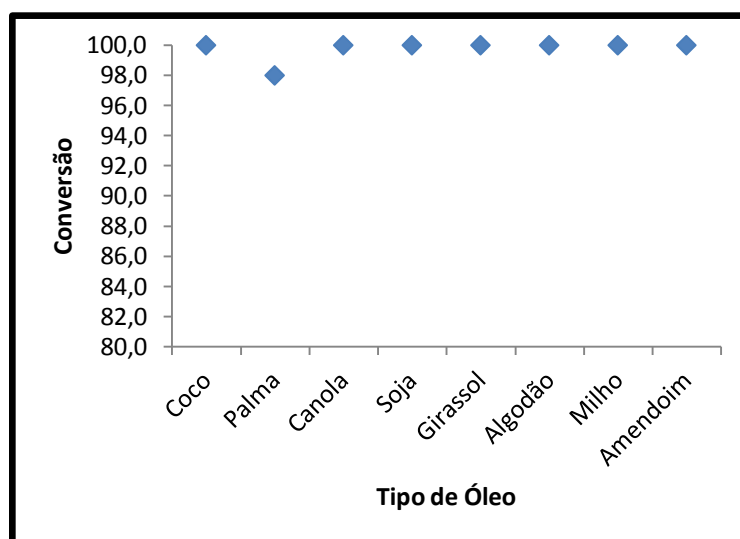


Figura 29. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 342,15 \text{ K}$, $P= 1,013 \text{ bar}$ e Razão Molar de 1:3 (Óleo:Etanol) utilizando parâmetro de interação k_{ij}

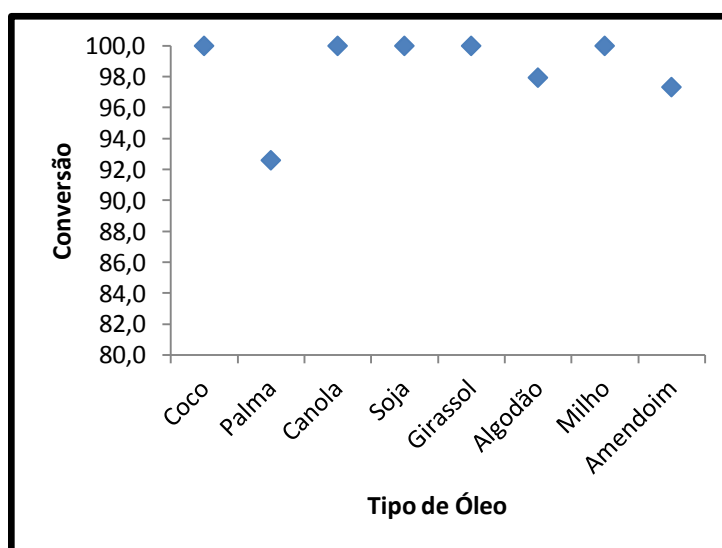


Figura 30. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 342,15 \text{ K}$, $P= 1,013 \text{ bar}$ e Razão Molar de 1:3 (Óleo:Etanol) sem parâmetro de interação k_{ij}

Em geral nos diferentes processos da produção de biodiesel, a temperatura utilizada é em torno de 50 e 60°C (323,15 e 333,15K) e as razões molares de 1:9. Nessa temperatura e pressão ambiente, observou-se uma conversão máxima em biodiesel, resultado esperado, uma vez que não se leva em consideração a taxa de reação e sua cinética.

Aumentando-se a pressão, visualiza-se o seguinte comportamento, conforme visto nas Figuras 31 a 36:

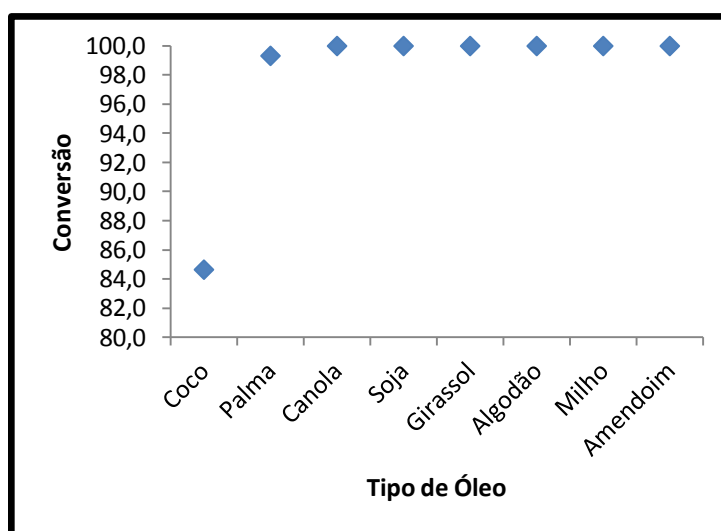


Figura 31. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 298,15 \text{ K}$, $P= 10,013 \text{ bar}$ e Razão Molar de 1:3 (Óleo:Etanol) utilizando parâmetro de interação k_{ij}

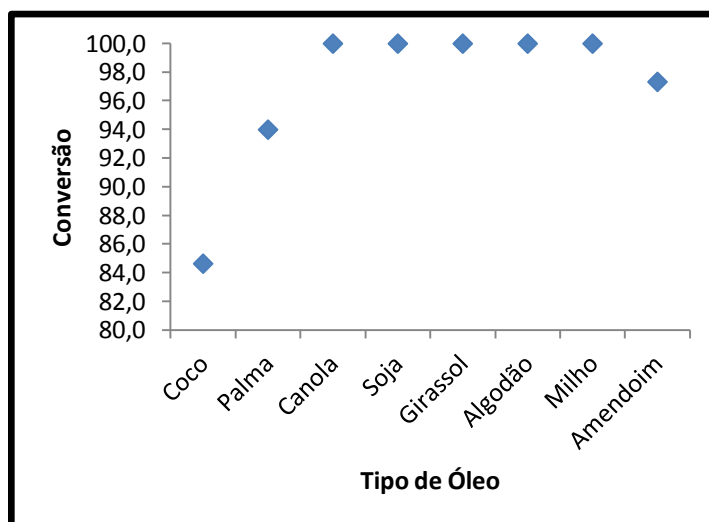


Figura 32. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 298,15$ K, $P= 10,013$ bar e Razão Molar de 1:3 (Óleo:Etanol) sem parâmetro de interação k_{ij}

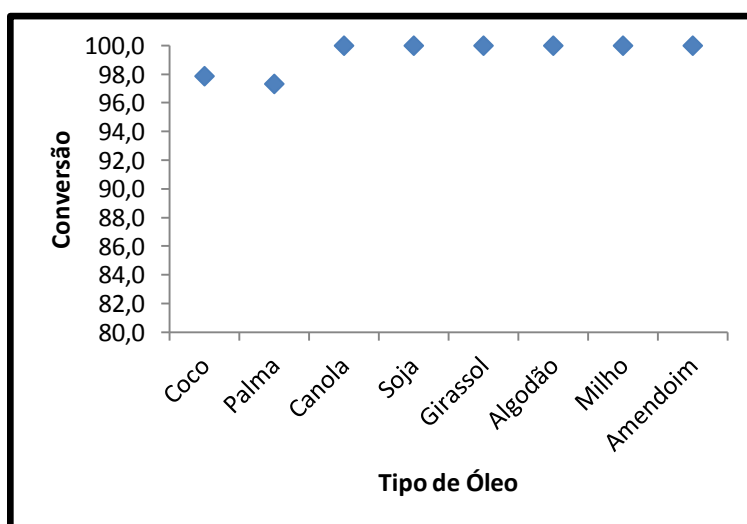


Figura 33. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 342,15$ K, $P= 10,013$ bar e Razão Molar de 1:3 (Óleo:Metanol) utilizando parâmetro de interação k_{ij}

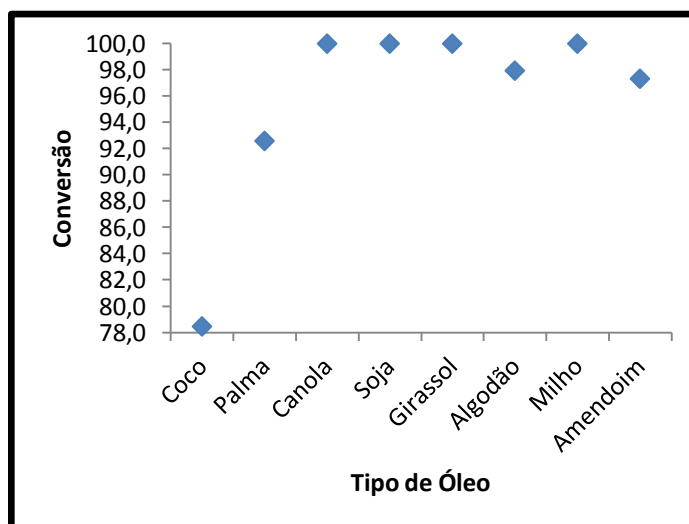


Figura 34. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 342,15 \text{ K}$, $P= 10,013 \text{ bar}$ e Razão Molar de 1:3 (Óleo:Etanol) sem parâmetro de interação k_{ij}

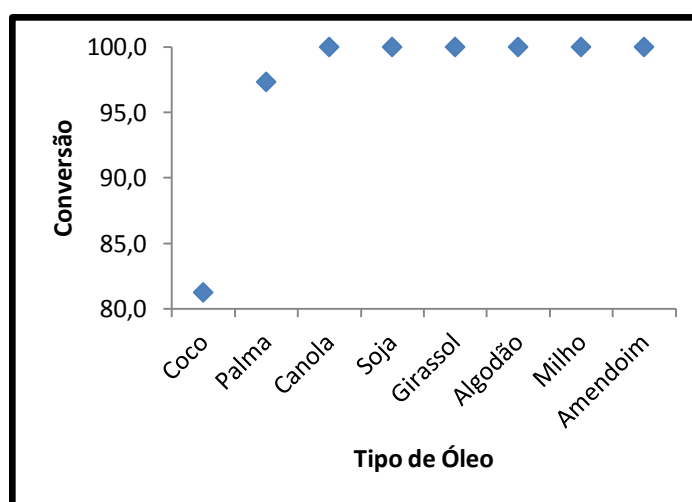


Figura 35. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 342,15 \text{ K}$, $P= 50,013 \text{ bar}$ e Razão Molar de 1:3 (Óleo:Etanol) utilizando parâmetro de interação k_{ij}

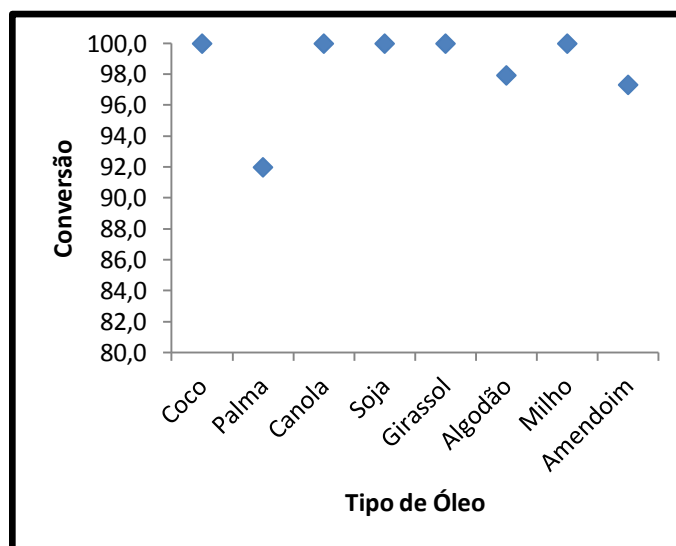


Figura 36. Dados de conversão encontrados pelo modelo para $T= 342,15\text{ K}$, $P= 50,013\text{ bar}$ e Razão Molar de 1:3 (Óleo:Etanol) utilizando parâmetro de interação k_{ij}

Esses dados tabelados de conversão para os diferentes óleos podem ser vistos no **Apêndice 4**.

4.2.3 Teste de sensibilidade para sistemas quaternários

Para os sistemas quaternários foi realizado um teste de sensibilidade dos parâmetros de interação k_{ij} e das propriedades físicas tais como temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico e fator acêntrico. Este teste tem como finalidade analisar como este parâmetro e propriedades interferem no resultado final e no desvio médio absoluto comparando-se com os dados experimentais esperados.

Verificou-se que para o sistema de Tvizar et al. (2008) o desvio médio absoluto (%fração molar) é menor quando se utiliza parâmetro de interação k_{ij} calculado pela Equação (77), sendo de 1,08% contra 1,90% quando não se utiliza. Já para o sistema de Felice et al. (2008) o desvio médio absoluto (%fração molar) é maior quando se utiliza parâmetro de interação k_{ij} , sendo de 3,14% contra 1,61% quando não se utiliza. Conclui-se

então por essa comparação entre os dois sistemas que seria necessário realizar uma otimização destes parâmetros, o que não foi possível pelo tempo insuficiente.

Para as propriedades físicas, visualiza-se que para os dois sistemas, temperatura e pressão crítica não sofrem alteração considerável na modificação dos valores inseridos. O volume crítico não traz modificações aos resultados, uma vez que é utilizado na modelagem proposta apenas para determinar se o sistema se encontra ou não na região crítica. Já o fator acêntrico é o que mais trouxe modificação nos cálculos realizados.

Todos os valores calculados podem ser vistos no **Apêndice 5**.

Capítulo 5

Conclusão

A metodologia proposta garantiu encontrar o mínimo global da energia de Gibbs usando a discretização da fração molar e se mostrou uma alternativa rápida e robusta para encontrar o equilíbrio foi possível determinar o número de fases e o número de mols de cada componente em cada fase. As equações foram trabalhadas de modo a garantir uma programação linear.

Quando as propriedades físicas dos componentes são encontradas na literatura, equações de estado possuem a facilidade de não precisarem ter parâmetros estimados, economizando assim tempo e trabalho e apresentando bons resultados se comparados com a literatura como visto, com desvios muitas vezes menores que 1% e que não ultrapassam 2,5%. Destes desvios, os maiores são apresentados na representação de equilíbrio líquido-líquido, uma vez que equações de estados apresentam melhores resultados na presença de fase vapor ou em sistemas supercríticos. A metodologia não restringe o uso de modelos termodinâmicos.

Verifica-se que o tempo computacional utilizando o software GAMS[®] para os sistemas apresentados são baixos, sendo bom para o usuário, mesmo para sistemas mais complexos e com maior número de componentes.

A estimativa das propriedades físicas presentes na produção de biodiesel, como para ácidos graxos, ésteres metílicos e etílicos, são satisfatoriamente calculadas usando dez diferentes métodos de contribuição de grupos. Devido à escassez de dados experimentais na literatura, não é possível fazer uma comparação com os resultados encontrados para todas as propriedades, como fator acêntricos (ω) e capacidade calorífica do gás ideal (cp^0). Quando os dados experimentais estão disponíveis, como para as propriedades físicas: temperatura de ebulição (T_b), a temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e energia de Gibbs de formação ($\Delta_f G^0$), é possível comparar os métodos, como os de Joback & Reid (1987) e Marrero & Gani (2001), este último que estima outras propriedades físicas, como volume crítico (V_c) e entalpia de formação ($\Delta_f H^0$). Esta comparação mostrou que o método de

Marrero & Gani (2001) apresenta menores desvios entre o calculado e os dados experimentais, 3,499%, contra, 7,354% presente em Joback & Reid (1987).

A predição do equilíbrio químico e de fases para oito tipos diferentes de óleos (amendoim, algodão, canola, coco, girassol, milho, palma e soja) foi realizada satisfatoriamente para sistemas contendo metanol e etanol. As conversões em biodiesel obtidas em sua maioria atingiram os resultados máximos esperados encontrados na literatura utilizando a cinética de reação.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestão para possíveis desdobramentos deste trabalho, as seguintes sugestões são propostas:

- Realizar a otimização dos parâmetros de interação k_{ij} presente na equação de estado de SRK.
- Levar em consideração a taxa de reação e sua cinética, utilizando o mesmo modelo.
- Testar outros modelos termodinâmicos para representar os dados obtidos e assim aumentar a precisão da representação, especialmente para aqueles com pontos de equilíbrio muito próximos de 1.
- Realizar testes de equilíbrio para sistemas quaternários utilizando como componentes presentes catalisadores.
- Determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor para os componentes envolvidos nos sistemas estudados.
- Determinar experimentalmente dados de propriedades de alguns dos componentes utilizados e que não existem na literatura.
- Utilizar um software para simular estes mesmos equilíbrios.

REFERÊNCIAS

ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: http://www.abiove.com.br/menu_br.html. Acesso em 21 de julho de 2010.

ADRIAANSE, N.; DEKKER, H.; COOPS, J., Heats of combustion of normal saturated fatty acids and their methyl esters, *Rec. Trav. Chim. Pays/Bas*, v. 84, P. 393-407, 1965 apud NIST - National Institute Search Technology. Disponível em: <http://webbook.nist.gov>. Acesso em 21 de julho de 2010.

ALDRICH CHEMICAL COMPANY INC., Catalog Handbook of Fine Chemicals, Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee WI, 1990 apud NIST - National Institute Search Technology. Disponível em: <http://webbook.nist.gov>. Acesso em 21 de julho de 2010.

AMBROSE, D.; GUIASSEE, N. B. Vapour pressures and critical temperatures and a critical pressures of some alcanoic acids: C₁ to C₁₀, *J. Chem. Thermodynamics*, v. 19, P. 505-519, 1987.

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

ANDEREYA, E.; CHASE J. D. The implications of Carboxylic Acid Properties, *Chem. Eng. Technol.*, v. 13, P. 304-312, 1990.

ANDREATTA, A. E.; CASÁS, L. M.; HEGEL, P.; BOTTINI, S. B. Phase Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate, Glycerol and Methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, P. 5157-5164, 2008.

ANTONIOSI FILHO, N.R., MENDES, O.L., LANÇAS, F.M. Computer Prediction of Triacilglicerol Composition of Vegetable Oils by HRGC. *J. Chromatographia*, v. 40, n.9-10, p. 557-562, 1995.

ARAÚJO, M. E.; MEIRELES, M. A. A. Improving phase equilibrium calculation with the Peng–Robinson EOS for fats and oils related compounds / supercritical CO systems, *Fluid Phase Equil.*, v.169, p.49-64, 2000.

ASHOUR, I.; WENNERSTEN, R. Modified Carnahan-Starling-Soave equation for the calculation of vapor pressures for saturated fatty acids, *Journal of Supercritical Fluid*, v. 2, P. 73-79, 1989 apud ARAUJO, M. E.; MEIRELES, M. A. A. Improving phase equilibrium calculation with the Peng-Robinson EOS for fats and oils related compounds / supercritical CO₂ systems, v. 169, P. 49-64, 2000.

BABOUL, A. G.; CURTSS, L. A.; REDFERN, P. C. Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies, *Journal of Chemical Physics*, v.110, p.7650-7657, 1999.

BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. *Applied Energy.*, v.87, p.1815-1835, 2010.

BOER, K.; BAHRI P. Supercritical methanol for fatty acid methyl Ester production: A review, *Biomass and Bioenergy*, v. 35, P. 983-991, 2011.

BRASIL(a). Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia -MAPA, Brasília, DF, 2006. Disponível em:
http://www.embrapa.br/publicacoes/institucionais/agroenergia_miolo.pdf. Acesso em 21 de julho de 2010.

BRASIL(b). Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005. Dispõe sobre a Introdução do Biodiesel na Matriz Energética Brasileira. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm. Acesso em 21 de julho de 2010.

BRASIL(c). Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em 21 de julho de 2010

BRATNAGAR, A.S.; KUMAR, P.K.P.; HEMAVATHY, J.; KRISHNA, A. G. G. Fatty Acid Composition, Oxidative Stability, and Radical Scavenging Activity of Vegetable Oil Blends with Coconut Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 86, p.991-999, 2009.

CARRARO, M. I. Canola uma oleaginosa de inverno. *Informativo ABRATES*, Cascavel, n.2, p.13-14, 1993.

CEDEÑO, F. O.; PRIETO, M. M.; XIBERTA, J. Measurements and Estimate of Heat Capacity for Some Pure Fatty Acids and Their Binary and Ternary Mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, 45, p. 64-69, 2000

CERIANI, R.; COSTA A. M.; MEIRELLES A. J. A. Optimization of Physical Refining of Sunflower Oil Concerning the Final Contents of trans-Fatty Acids, *Ind. Eng. Res.*, v. 47, p. 681-692, 2008.

CERIANI, R., GANI, R. MEIRELLES, A. J. A. Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquid by group contribution methods. *Fluid Phase Equil.*, v. 283, p.49-55, 2009.

CERIANI, R. Simulação Computacional de Processos de Desodorização e Desacidificação de Óleos Vegetais. Campinas: Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 248 p. Tese (Doutorado).

CHUAN HO, O. Studies in Palm Oil Crystallization. *J. Am. Oil Soc.*, v. 53, n.10, p.69-617, 1976.

CONSTANTINO, L.; GANI R. New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. *AIChE J.*, v. 40, p.1697-1710, 1994.

CONSTANTINO, L.; GANI R.; O'CONNELL J. P. Estimation of the Acentric Factor and the Liquid Molar Volume at 298 K Using a New Group Contribution Method. *Fluid Phase Equil.*, v. 103, p.11-22, 1995.

CRC - Handbook of Data on Organic Compounds, 2nd Edition, Weast, R.C and Grasselli, J.G., ed(s)., CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1987.

CRC, *Handbook of Chemistry & Physics*, 85th ed., New York, Washington, DC., 2004-2005.

DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats, *Energy Conv. And Management*, v. 49, P. 125-130, 2008.

DIADDEM Public v. 1.2 - DIPPR Information And Data Evaluation Manager, 2000.

D'IPPOLITO, S. A.; YORI, J. C.; ITURRIA, M. E.; PIECK, C. L.; VERA, C. R. Analysis of a Two-Step, Noncatalytic, Supercritical Biodiesel Production Process with Heat Recovery, *Energy & Fuels*, v.21, p.339-346, 2007.

DOHRN, R. General correlations for pure-component parameters of two-parameter equations-of-state, *Journal of Supercritical Fluids*, v.5, p.81-90, 1992.

D-SOUZA, R.; TEJA, A. S. The prediction of the vapor pressures of carboxylic acids, *Chem. Eng. Commun.*, v. 6, P. 13, 1987 apud NIST - National Institute Search Technology. Disponível em: <http://webbook.nist.gov>. Acesso em 21 de julho de 2010.

D-TOVAR, C-A; GANI, R.; SARUP, B. Lipid technology: Property prediction and process design/analysis in the edible oil and biodiesel industries, *Fluid Phase Equil.* v.302, p.284-293, 2011.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU D. M.; LASDON L. S. Optimization of Chemical Processes, 2nd ed., McGraw-Hill, 2001.

EMBRAPA. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: www.embrapa.br. Acesso em 31 de julho de 2010 e em 28 de dezembro de 2011.

FANG, T.; SHIMOYAMA, Y.; ABETA, T.; IWAI, Y.; SASAKIA, M.; GOTO, M. Phase equilibria for the mixtures of supercritical methanol + C18 methyl esters and supercritical methanol + α -tocopherol, , *J. of Supercritical Fluids.*, v. 47, P. 140-146, 2008.

FEEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 61, p.1638-1643, 1984.

FELICE, R. D.; FAVERI, D. D.; ANDREIS, P.; OTTONELLO, P. Component Distribution between Light and Heavy Phases in Biodiesel Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, P. 7862-7867, 2008.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO A. Biodiesel de Soja-Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. *Quim. Nova*, v. 28,n.1, p.19-23, 2005.

FIRESTONE, D. *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes*. Washington: AOCS Press, 151p, 1999.

FEEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.63, n.10, p.1375-1380, 1986.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 61, n. 10, P. 1639-1643, 1984.

GANI, R.; HARPER, P. M.; HOSTRUP, M. Automatic Creation of Missing Groups through Connectivity Index for Pure-Component Property Prediction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.44, p.7262-7269, 2005.

GLISIC, S.; MONTOYA, O.; ORLOVIC, A.; SLALA, D. Vapor-liquid equilibria of triglycerides-methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol, *J. Serb. Chem. Soc.*, v. 72, P. 13-27, 2007.

GOSSET, R.; HEYEN, G.; KALITVENTZEFF, B. An efficient algorithm to solve cubic equations of state, *Fluid Phase Equil.*, v. 25. p.51-64, 1986

GROSSMANN, I. E.; CABALLERO, J. A.; YEOMANS H. Mathematical Programming Approaches to the Synthesis of Chemical Process Systems, *Korean J. Chem. Eng.*, v. 16(4), P. 407-426, 1999.

GUI, M. M.; LEE K. T.; BHATIA S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*, v. 33, p.1646-1653, 2008.

GUIRARDELLO, R. *Otimização Aplicada à Indústria*, Apostila, 2006.

HAN, B.; PENG D-Y. A Group-Contribution Correlation for predicting the Acentric Factors of Organic Compounds. *The Can. J. Chem. Eng.*, v. 71, p.332-334, 1993.

HUA J. Z.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. Reliable Phase Stability Analysis for Cubic Equation of State Models, *Computers Chem. Eng*, v. 20, p. S395-S400, 1996.

HUI, Y. H. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 5th ed., vol. 1: Edible Oil and Fat Products: General Applications. New York: John Wiley & Sons, 1996.

IGLESIAS-SILVA G. A.; BONILLA-PETRICIOLET A.; EUBANK P. T.; HOLSTE J. C.; HALL K. R. An algebraic method that includes Gibbs minimization for performing phase equilibrium calculations for any number of components or phases, *Fluid Phase Equilibria*, v. 210, p. 229-245, 2003.

JOBACK, K. G.; REID R. C. Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions, *J. Chem. Comm.*, v.57, p. 233-243, 1987.

KARLESKIND, A. (editor). *Manual of Oils & Fats*, 1st ed., Lavoisier Publishing, v. 1, cap. 3, p. 117-338, 1996.

KLINCEWICZ, K.M.; REID, R. C. Estimation of critical properties with group contribution methods, *AIChE Journal*, v. 99, p.105-120, 1984.

KUDCHADKER, A. P.; ALANI, G. H.; ZWOLINSKI, B. J. The critical constants of organic substances, *Chem. Rev.*, v. 68, n.6, P. 659-735, 1968.

LAPUERTA, M.; R-FERNÁNDEZ, J.; OLIVA, F. Determination of enthalpy of formation of methyl and ethyl of fatty acids, *Chemistry and Physics of Lipids*, v.163, p.172-181, 2010.

LEE, M-J. ; LO, Y-C. ; LIN, H-M. Liquid-liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid, methyl esters, and glycerol, *Fluid Phase Equil.*, v. 299, P. 180-190, 2010.

LONCIN, M. L'Hydrolyse Spontanée des Huiles Glycéridiques et en Particulier de l'Huile de pale, Couillet: Maison-D'Édition, 1962 apud CERIANI, ROBERTA. Simulação Computacional de Processos de Desodorização e Desacidificação de Óleos Vegetais. Campinas: Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 248 p. Tese (Doutorado).

LOPES, D. C.; STEIDLE NETO, A. J. Simulation models applied to crops with potencial for biodiesel production, *Computers and Elect. in Agric.*, v. 75, p. 1-9, 2011.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Syntesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Ind. Eng. Chem.*, v. 44, p.5353-5363, 2005.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: A Review, *Bioresour. Tecnol.*, v.70, p.1-15, 1999.

MACHADO, A. B.; ARDILA, Y. C.; OLIVEIRA, L. H.; AZNAR, M.; MACIEL, M. R. W. Liquid-Liquid Equilibrium Study in Ternary Castor Oil Biodiesel + Ethanol + Glycerol and Quaternary Castor Oil Biodiesel + Ethanol + Glycerol p NaOH Systems at (298.2 and 333.2) K, *J. Chem. Eng. Data*, v. 56, p. 2196-2201, 2011.

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

MATHIOULAKIS, E.; BELESSIOTIS, V.; DELYANNIS, E. Desalination by Using Alternative Energy: Review and State-of-the-art. *Desalination*, v. 203, p.346-365, 2007.

MAZA, A.; ORMSEE, R.A.; STRECKER, L.R. Effects of Deodorization and Steam-Refining Parameters on Finished Oil Quality. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.69, n.10, p.1003-1008, 1992.

MCDONALD, C. M.; FLOUDAS, C. A. GLOPEQ: A new computational tool for phase and Chemical Equilibrium Problem, *Computers Chem. Engng*, v. 21, n.1, p. 1-23, 1997.

MERÇOM, F. O que é uma Gordura Trans? *Química Nova na Escola*, v. 32, n.2, 2010.

MESQUITA, F. M. R.; FEITOSA, F. X.; SOMBRA, N. E.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S.; SANT'ANA, H. B. Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Mixtures of Biodiesel (Soybean or Sunflower) + Glycerol + Ethanol at Different Temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, v. 56, p. 4061-4067, 2011.

MICHELSSEN, M. L. Simplified Flash Calculations for Cubic Equations of State, *Ind. Eng. Chem. Process Des.*, v.25, p. 184-188, 1986.

MORRISON, R. T.; BOYD R. N., *Organic Chemistry*, 6th.ed., New York University, 1990.

MOURAD, A. L. Principais Culturas para Obtenção de Óleos Vegetais Combustíveis no Brasil. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6.,2006, Campinas. *Anais*. Campinas: SCIELO, 2006.

NAPHTALI, L. M. Complex Chemical Equilibria by Minimizing Free Energy, *J. Chem. Phys.*, v. 31, p.263-264, 1959.

NAPPO, M. 6º Fórum de Debates sobre Qualidade e Uso de Combustíveis, 2006. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais – Abiove. Disponível em http://www.abiove.com.br/menu_br.html. Acesso em 21 de julho de 2010

NIST - National Institute Search Technology. Disponível em: <http://webbook.nist.gov>. Acesso em 21 de julho de 2010.

NOUREDDINI, H.; BANDLAMUDI, S. R. P.; GUTHRIE, E. A. A Novel Method for the Production of Biodiesel from the Whole Stillage-Extracted Corn Oil. *J. Am. Oil Soc.*, v. 86, p. 83-91, 2009.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. *J. Am. Oil Soc.*, v. 74, p. 1457-1463, 1997.

O'BRIEN, R. D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. Lancaster: Technomic, 1998.

OLIVEIRA, M. B.; TELES, A. R. R.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic- Plus- Association (CPA) Equation of State. *Fluid Phase Equil.*, v. 280, P. 22-29, 2009.

OLIVEIRA, M. B.; MIGUEL, S. L.; 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.

OLIVERIA, M. B.; RIBEIRO, V.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Modeling Phase Equilibria Relevant to Biodiesel Production: A Comparison of g^E Models, Cubic EoS, EoS- g^E and Association EoS, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, p. 2348-2358, 2011.

PARENTE, E. J. S. BIODIESEL: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado, Fortaleza, 2003.

PEDLEY, J. B.; NAYLOR, R. D.; KIRBY, S. P. Thermochemical data of organic compounds, Chapman and Hall, London, 1986.

PITZER, K. S. The volumetric and thermodynamic properties of fluids, I. Theoretical basis and virial coefficients. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 77, p.107-113, 1955.

POLEDNA, S. R. C. Ministério de Ciência e Tecnologia. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/index.php>. Acesso em 22 de julho de 2010.

POLING, B. E.; GRENS E. A.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamic properties from cubic equation of state: Avoiding trivial roots and spurious derivatives. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 17, p. 127-130, 1981.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 2004.

POTRICH, E.; VOLL, F. A. P.; CARDOZO FILHO, L.; CABRAL, V. F. Estimativa de propriedades termodinâmicas de biodiesel com a utilização de programa de química quântica. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Foz do Iguaçu, 2010.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTALER, R. N.; AZEVEDO, E. G., *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*, 2nd ed., Prentice-Hall Inc., 1986.

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

RESCORLA, A. R.; CARBAHAN, F. L. *Ind. Eng. Chem*, v. 28, p. 1212-1213, 1936.

RIHANI, D. N.; DORAISWAMY, L. K. Estimation of Heat Capacity of Organic Compounds from Group Contributions. *I & Ec. Fundamentals*, v. 4, p.17-21, 1965.

RODRIGUES, R. Agroanalysis, 2001. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <http://www.agroanalysis.com.br>. Acesso em 22 de julho de 2010.

ROSA, M. F. Situação Actual dos Biocombustíveis e Perspectivas Futuras. INETI – Departamento de Energias Renováveis, Lisboa, 2007.

ROSSI, C. C. R. S.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Gibbs free minimization for the calculation of chemical and phase equilibrium using linear programming, *Fluid Phase Equil.*, v. 278, p. 117-128, 2009.

SANDLER, S. I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 3rd ed., John Wiley&Sons, Inc., 1999.

SANTOS, N. R. Dendeicultura no Estado do Amazonas: Viabilidade econômica, social e ambiental, utilização do óleo de dendê como fonte alternativa de energia e considerações sobre incentivos governamentais e a pesquisas. Uberlândia: Instituto de Economia, Universidade Federal de Uberlândia, 2005, 22p. Disponível em: <http://www.pet.ie.ufu.br/arquivos/papernat2005.doc>. Acesso em 01 de agosto de 2010.

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

SHIMOYAMA, Y. ; IWAI, Y. ; JIN, B. J.; HIRAYAMA, T.; ARAI, Y. Meansurement and correlation of vapor-liquid equilibria for ethanol + ethyl laurate and ethanol + ethyl myristate systems near critical temperature of methanol, *Fluid Phase Equil.*, v. 264, P. 228-234, 2007b.

SHIMOYAMA, Y.; ABETA, T.; IWAI, I. Prediction of vapor-liquid equilibria for supercritical alcohol + fatty acid ester system by SKR equation of state with Wog-Sandler mixing rule on COSMO theory, *J. of Supercritical Fluids*, v. 46, P. 4-9, 2008.

SILVA, J. Desafios para Produção de Biodiesel é Tema de Debate na Embrapa, 2007. Disponível em:

<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2007/agosto/5a-semana/desafios-para-producao-de-biodiesel-e-tema-de-debate-na-embrapa/> Acesso em 22 de julho de 2010

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, Sétima Edição, Editora LTC, 2007.

SOMAYAJULU, G. R. Estimation Procedures for Critical Constants. *Am. Chem. Soc.*, v. 34, n.1, p. 106-120, 1989.

SOUJANYA, J.; SATYAVATHI, B.; VITAL PRASAD, T. E. 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.

TANG, Z.; DU, Z.; MIN, E.; GAO, L.; JIANG, T.; HAN B. Phase Equilibria of Methanol-Triolein System at Elevated Temperature and Pressure. *Fluid Phase Equil.*, v.239, p.8-11, 2005.

TEH, Y. S.; RANGAIAH G. P. A Study of Equation-Solving and Gibbs Free Energy Minimization Methods for Phase Equilibrium Calculations, *Trans IChemE*, v. 80, p.745-759, 2002.

THE GAMS SYSTEM. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <http://www.gams.com>. Acesso em 23 de agosto de 2010.

TIZVAR, R.; MCLEAN, D. D.; KATES, M.; DUBE, M. A. Liquid-Liquid Equilibria of the Methyl Oleate-Glycerol-Hexane_Methanol System, , *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, P. 443-450, 2008.

TOMM, G. O. Canola: Alternativa de Renda e Benefícios para os Cultivos Seguintes. *Revista Plantio Direto*, v. 15, n. 94, p. 4-8, 2006.

TU, C. Group-Contribution Estimation of Critical Temperature with only Chemical Structure, *Chem. Eng. Science*, v. 50, P. 3515-3520, 1995.

VELEZ, A.; HEGEL, P.; MABE, G.; BRIGNOLE, E. A. Density and conversion in biodiesel production with supercritical methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, P. 7666-7670, 2010.

VETERE, A. Methods to predict the critical constants of organic compounds. *Fluid Phase Equil.*, v.10, p.17-27, 1995.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; ESTEBAN, A. Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 5447-5454, 2005.

WALAS, S. M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Bettuerworth Publishers:1985.

YOUNG, S.; THOMAS, G.L., The vapour pressures, molecular volumes, and critical constants of ten of the lower esters, *J. Chem. Soc.*, v. 63, p. 1191, 1893 apud NIST - National Institute Search Technology. Disponível em: <http://webbook.nist.gov>. Acesso em 21 de julho de 2010.

YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. Overview on the current thends in biodiesel production, *Energy Conv. and Manag.*, v. 52, p. 2741-2751, 2011.

ZHANG, Z.; HILL, G. A. Ternary Liquid-Liquid Equilibria of Water, Ethanol, and Oleic Acid. *J. Chem. Eng. Data*, v. 36, P. 453-546, 1991.

ANEXO 1

Este anexo traz o algoritmo de Gosset et al. (1986) para cálculo do volume molar da mistura e consequentemente das raízes cúbicas da equação de estado de SRK.

Para o cálculo do volume molar da mistura (v_m) em equações de estado, tem-se que:

$$z^3 - z^2 - \left(\frac{bP^2}{RT} + \frac{bP}{RT} - \frac{aP}{R^2T^2} \right) z - \left(\frac{aP}{R^2T^2} \right) \left(\frac{bP^2}{RT} \right) = 0 \quad (127)$$

Onde para simplificar a equação tem-se:

$$z = \frac{Pv_m}{RT} \quad (128)$$

De forma genérica pode-se escrever:

$$z^3 + pz^2 + qz + r = 0 \quad (129)$$

$$\text{Se } z = \left(x - \frac{p}{3} \right) \quad (130)$$

A equação se reduz a:

$$x^3 + \frac{1}{3}(3q - p^2)x + \frac{1}{27}(2p^3 - 9pq + 27r) = 0 \quad (131)$$

Com solução:

$$x_1 = A^* + B^* \quad (132)$$

$$x_2 = \frac{-(A^*+B^*)}{2} + \frac{(A^*-B^*)}{2} \sqrt{-3} \quad (133)$$

$$x_3 = \frac{-(A^*+B^*)}{2} - \frac{(A^*-B^*)}{2} \sqrt{-3} \quad (134)$$

Sendo:

$$A^* = 3 \sqrt{\frac{-\frac{1}{27}(2p^3 - 9pq + 27r)}{2} + \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{27}(2p^3 - 9pq + 27r)\right)^2}{4} + \frac{\left(\frac{1}{3}(3q - p^2)\right)^3}{27}}} \quad (135)$$

$$B^* = 3 \sqrt{\frac{-\frac{1}{27}(2p^3 - 9pq + 27r)}{2} - \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{27}(2p^3 - 9pq + 27r)\right)^2}{4} + \frac{\left(\frac{1}{3}(3q - p^2)\right)^3}{27}}} \quad (136)$$

Raízes:

$$z_1 = x_1 - \frac{p}{3} \rightarrow v_{m1} = z_1 \frac{RT}{p} \quad (137)$$

$$z_2 = x_2 - \frac{p}{3} \rightarrow v_{m2} = z_2 \frac{RT}{p} \quad (138)$$

$$z_3 = x_3 - \frac{p}{3} \rightarrow v_{m3} = z_3 \frac{RT}{p} \quad (139)$$

O sistema admite uma raiz real e duas complexas ou três raízes reais. Interessa apenas as raízes reais, onde a maior representa a fase vapor e a menor, a fase líquida.

Se

$$\frac{\left(\frac{1}{27}(2p^3 - 9pq + 27r)\right)^2}{4} + \frac{\left(\frac{1}{3}(3q - p^2)\right)^3}{27} > 0 \rightarrow \text{admite uma raiz real e duas complexas} \quad (140)$$

$$x_1 = \frac{\left(\frac{1}{27}(2p^3 - 9pq + 27r)\right)^2}{4} + \frac{\left(\frac{1}{3}(3q - p^2)\right)^3}{27} \text{ e } z_1 = x_1 - \frac{p}{3} \quad (141)$$

$$\frac{\left(\frac{1}{27}(2p^3 - 9pq + 27r)\right)^2}{4} + \frac{\left(\frac{1}{3}(3q - p^2)\right)^3}{27} = 0 \rightarrow \text{admite três raízes reais} \quad (142)$$

$$\frac{\left(\frac{1}{27}(2p^3-9pq+27r)\right)^2}{4} = \frac{\left(\frac{1}{3}(3q-p^2)\right)^3}{27} \quad (143)$$

$$\frac{\left(\frac{1}{27}(2p^3-9pq+27r)\right)^2}{4} = \frac{\left(\frac{1}{3}(3q-p^2)\right)^3}{27} = 0 \text{ admite três raízes reais e iguais} \quad (144)$$

$$\frac{\left(\frac{1}{27}(2p^3-9pq+27r)\right)^2}{4} = \frac{\left(\frac{1}{3}(3q-p^2)\right)^3}{27} \neq 0 \text{ admite duas raízes iguais e uma diferente} \quad (145)$$

$$x_1 = \frac{\left(\frac{1}{27}(2p^3-9pq+27r)\right)^2}{4} + \frac{\left(\frac{1}{3}(3q-p^2)\right)^3}{27} \quad (146)$$

$$x_2 = x_3 = -\frac{\left[\frac{\left(\frac{1}{27}(2p^3-9pq+27r)\right)^2}{4} + \frac{\left(\frac{1}{3}(3q-p^2)\right)^3}{27}\right]}{2} \quad (147)$$

$$\frac{\left(\frac{1}{27}(2p^3-9pq+27r)\right)^2}{4} + \frac{\left(\frac{1}{3}(3q-p^2)\right)^3}{27} < 0 \rightarrow \text{admite três raízes reais e diferentes} \quad (148)$$

$$\frac{\left(\frac{1}{27}(2p^3-9pq+27r)\right)^2}{4} \text{ e } \frac{\left(\frac{1}{3}(3q-p^2)\right)^3}{27} \text{ são complexas} \quad (149)$$

APÊNDICE 1

Pode-se visualizar neste apêndice as propriedades dos compostos utilizados (ácidos graxos, ésteres metílicos e etílicos) tanto presentes na literatura quanto estimados na ausência da primeira nas Tabelas 30 a 32 a seguir:

Tabela 30: Propriedades Físicas dos Ácidos Graxos

n:l	Éster	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ .mol ⁻¹)	ω	$\Delta_f H^0$ (J.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^0$ (J.mol ⁻¹)	cp^0 (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹) a 298K
4:0	Butírico	436,42 ^a	615,20 ^a	40,64 ^a	291,70 ^b	0,68091 ^b	-377300 ^c	-475801 ^b	115,28 ^b
6:0	Capróico	478,38 ^d	663,00 ^d	33,77 ^a	413,00 ^b	0,72987 ^b	-338000 ^c	-511899 ^b	161,01 ^b
8:0	Caprílico	512,01 ^d	694,26 ^a	27,79 ^a	449,00 ^b	0,77063 ^b	-325000 ^c	-555999 ^b	206,44 ^b
10:0	Cáprico	541,92 ^d	726,00 ^d	22,50 ^a	608,00 ^b	0,80599 ^b	-305000 ^c	-594300 ^b	252,20 ^b
12:0	Láurico	571,40 ^e	743,43 ^f	18,67 ^f	705,00 ^b	0,87999 ^b	-293100 ^b	-639998 ^b	298,44 ^b
14:0	Mirístico	599,00 ^e	765,19 ^f	16,44 ^f	811,00 ^b	0,93564 ^b	-278000 ^b	-683001 ^b	333,22 ^b
16:0	Palmítico	622,30 ^e	785,22 ^f	14,68 ^f	917,00 ^b	0,98271 ^b	-260000 ^b	-723002 ^b	379,00 ^b
18:0	Esteárico	648,10 ^e	805,09 ^f	13,27 ^f	1020,00 ^b	1,03600 ^b	-243800 ^b	-763999 ^b	435,68 ^b
20:0	Aráquico	670,15 ^b	821,00 ^b	12,40 ^b	1130,00 ^b	1,08700 ^b	-228100 ^b	-806001 ^b	481,46 ^b
22:0	Behênico	669,31 ^h	778,11 ⁱ	11,98 ^h	1292,77 ⁱ	1,18452 ^j	-207899 ^h	-844680 ^h	561,44 ^g
24:0	Lignocerico	684,48 ^h	801,16 ⁱ	11,25 ^h	1405,33 ⁱ	1,24203 ^j	-191771 ^h	-885960 ^h	609,72 ^g
26:0	Cerótico	698,68 ^h	825,98 ⁱ	10,65 ^h	1517,89 ⁱ	1,29809 ^j	-175643 ^h	-927240 ^h	658,01 ^g
28:0	Montânico	712,04 ^h	853,10 ⁱ	10,15 ^h	1630,45 ⁱ	1,35270 ^j	-159515 ^h	-968520 ^h	706,30 ^g
16:1	Palmitoleico	617,46 ^h	717,11 ⁱ	15,51 ^h	941,10 ⁱ	1,07133 ^j	-191258 ^h	-603620 ^h	394,56 ^g
18:1	Oléico	636,45 ^b	781,00 ^b	13,90 ^b	1053,66 ^b	1,18200 ^b	-227800 ^b	-710199 ^b	442,84 ^g
20:1	Gadoléico	653,95 ^h	758,24 ⁱ	12,98 ^h	1166,22 ⁱ	1,19076 ^j	-159002 ^h	-686180 ^h	491,13 ^g

Continuação da **Tabela 30:** Propriedades Físicas dos Ácidos Graxos

n:l	Éster	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ .mol ⁻¹)	ω	$\Delta_f H^0$ (J.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^0$ (J.mol ⁻¹)	cp^0 (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹) a 298K
22:1	Erúcido	670,17 ^h	779,38 ⁱ	12,07 ^h	1278,78 ⁱ	1,24811 ^j	-142874 ^h	-727460 ^h	539,41 ^g
24:1	Nervônico	685,28 ^h	801,72 ⁱ	11,33 ^h	1391,34 ⁱ	1,30402 ^j	-142874 ^h	-768740 ^h	587,70 ^g
18:2	Linoleico	628,00 ^b	775,00 ^b	14,10 ^b	990,00 ^b	1,18000 ^b	-117200 ^b	-563099 ^b	394,17 ^b
20:2	Gadolênico	654,86 ^h	760,34 ⁱ	13,10 ^h	1152,23 ⁱ	1,13800 ^j	-82474 ^h	-568960 ^h	469,10 ^g
18:3	Linolênico	638,43 ^b	780,00 ^b	14,40 ^b	1025,68 ^b	1,18700 ^b	-4926 ^b	-413900 ^b	384,17 ^b
20:4	Araquidônico	656,68 ^h	764,89 ⁱ	13,36 ^h	1124,25 ⁱ	1,15100 ^j	-70582 ^h	-334520 ^h	425,04 ^g

^aAndereya & Chase (1990)^bDIADEM (2000)^cPedley et al.(1986)^dAmbrose & Ghiassee (1987)^eAshour & Wennersten (1989)^fD'Souza & Teja (1987)^g Estimado usando o método de Rihani e Doraiswamy (1965)^hEstimado usando o método de Marrero & Gani (2001)ⁱ Estimado usando o método de Fedors (1982)^j Estimado usando o método de Han & Peng (1993)

Tabela 31: Propriedades Físicas dos Ésteres Metílicos

n:l	Éster	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ .mol ⁻¹)	ω	$\Delta_f H^0$ (J.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^0$ (J.mol ⁻¹)	cp^0 (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹) a 298K
4:0	Butirato de Metila	375,90 ^b	554,5 ^a	34,70 ^a	304,00 ^b	0,37752 ^b	-450701 ^b	-305300 ^b	134,61 ^b
6:0	Caproato de Metila	423,00 ^c	608,22 ^j	27,85 ⁱ	448,81 ^j	0,48445 ^k	-494001 ^d	-303351 ^l	179,37 ^m
8:0	Caprilato de Metila	466,10 ^e	645,04 ^j	23,21 ⁱ	558,81 ^j	0,56572 ^k	-560304 ⁱ	-287223 ^l	227,83 ^m
10:0	Caprato de Metila	497,20 ^e	671,00 ^b	19,90 ^b	653,00 ^b	0,69929 ^b	-573801 ^b	-254700 ^b	271,35 ^b
12:0	Laurato de Metila	535,20 ^e	712,00 ^f	17,40 ^b	758,00 ^b	0,69242 ^b	-612299 ^b	-240000 ^b	320,36 ^b
14:0	Miristato de Metila	596,20 ^g	716,61 ^j	15,61 ⁱ	896,83 ^j	0,79013 ^k	-674071 ^h	-238839 ^l	373,22 ^m
16:0	Palmitato de Metila	586,72 ⁱ	735,34 ^j	14,18 ⁱ	1009,39 ^j	0,85944 ^k	-728499 ^h	-222711 ^l	421,68 ^m
18:0	Estearato de Metila	608,39 ⁱ	753,58 ^j	13,04 ⁱ	1121,95 ^j	0,92640 ^k	-778326 ^h	-206583 ^l	470,14 ^m
20:0	Araquato de Metila	628,14 ⁱ	772,07 ^j	12,12 ⁱ	1234,51 ^j	0,99122 ^k	-815589 ^h	-190455 ^l	518,60 ^m
22:0	Behênato de Metila	646,27 ⁱ	791,40 ^j	11,38 ⁱ	1347,07 ^j	1,05407 ^k	-851910 ⁱ	-174327 ^l	567,06 ^m
24:0	Lignocerato de Metila	663,04 ⁱ	812,09 ^j	10,76 ⁱ	1459,63 ^j	1,11510 ^k	-893568 ⁱ	-158199 ^l	615,53 ^m
26:0	Cerotato de Metila	678,63 ⁱ	834,62 ^j	10,24 ⁱ	1572,19 ^j	1,17443 ^k	-935226 ⁱ	-142071 ^l	663,99 ^m
28:0	Montanato de Metila	693,20 ⁱ	859,47 ^j	9,80 ⁱ	1684,75 ^j	1,23220 ^k	-976884 ⁱ	-125943 ^l	712,45 ^m
16:1	Palmitoleato de Metila	587,96 ⁱ	739,00 ^j	14,33 ⁱ	995,40 ^j	0,93346 ^k	-614165 ⁱ	-157686 ^l	395,95 ^m
18:1	Oleato de Metila	617,00 ^b	764,00 ^b	12,80 ^b	1060,00 ^b	1,04900 ^b	-626002 ^b	-116956 ^b	442,64 ^b
20:1	Gadoleato de Metila	629,17 ⁱ	774,27 ^j	12,23 ⁱ	1220,52 ^j	1,06071 ^k	-697481 ⁱ	-125430 ^l	492,87 ^m
22:1	Erucato de Metila	647,22 ⁱ	792,90 ^j	11,46	1333,08 ^j	1,12154 ^k	-739139 ⁱ	-109302 ^l	541,34 ^m
24:1	Nervonicato de Metila	663,92 ⁱ	812,88 ^j	10,83 ⁱ	1445,64 ^j	1,18071 ^k	-780797 ⁱ	-93174 ^l	589,80 ^m

Continuação da **Tabela 31:** Propriedades Físicas dos Ésteres Metílicos

n:l	Éster	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ .mol ⁻¹)	ω	$\Delta_f H^0$ (J.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^0$ (J.mol ⁻¹)	cp^0 (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹) a 298K
18:2	Linoleato de Metila	610,63 ⁱ	759,54 ^j	13,29 ⁱ	1093,97 ^j	1,06732 ^k	-507055 ⁿ	-49772 ⁿ	418,68 ^m
	Gadolenicato de								
20:2	Metila	630,19 ⁱ	776,60 ^j	12,33 ⁱ	1206,53 ^j	1,12797 ^k	-584710 ⁱ	-48902 ^l	467,14 ^m
18:3	Linolenato de Metila	611,74 ⁱ	762,72 ^j	13,42 ⁱ	1079,98 ^j	1,13438 ^k	-389724 ⁿ	25267 ⁿ	392,95 ^m
	Araquidonato de								
20:4	Metila	632,22 ⁱ	781,63 ^j	12,54 ⁱ	1178,55 ^j	1,25655 ^k	-359168 ⁱ	104154 ^l	415,69 ^m

^aYoung and Thomas (1893) apud NIST,2010^bDIADEM (2000)^cNIST (2010)^dAdriaanse et al. (1965) apud NIST (2010)^eCRC - Weast and Grasselli (1987)^fKudchardker et al. (1968)^gAldrich Chemical Company Inc. (1990) apud NIST (2010)^hFreedman et al. (1984)ⁱ Estimado usando o método de Marrero&Gani (2001)^j Estimado usando o método de Fedors (1982)^k Estimado usando o método de Han&Peng (1993)^l Estimado usando o método de Joback&Reid (1987)^mEstimado usando o método de Rihani e Doraiswamy (1965)ⁿPotrich et al. (2010)

Tabela 32: Propriedades Físicas dos Ésteres Etilícos

n:l	Éster	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ .mol ⁻¹)	ω	$\Delta_f H^0$ (J.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^0$ (J.mol ⁻¹)	cp^0 (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹) a 298K
4:0	Butirato de Metila	401,22	594,53	30,91	390,31	0,442	-497817	-3114150	155,30
6:0	Caproato de Metila	448,26	638,32	25,32	502,87	0,525	-539475	-295287	203,76
8:0	Caprilato de Metila	487,07	675,16	21,42	615,43	0,605	-581133	-279159	252,22
10:0	Caprato de Metila	520,10	706,94	18,59	727,99	0,681	-622791	-263031	300,69
12:0	Laurato de Metila	548,86	734,90	16,48	840,55	0,754	-664449	-246903	349,15
14:0	Miristato de Metila	574,32	759,85	14,85	953,11	0,825	-706107	-230775	397,61
16:0	Palmitato de Metila	597,17	782,38	13,58	1065,67	0,893	-747765	-214647	446,07
18:0	Estearato de Metila	617,89	802,92	12,56	1178,23	0,959	-789423	-198519	494,53
20:0	Araquato de Metila	636,84	821,79	11,73	1290,79	1,022	-831081	-182391	543,00
22:0	Behênato de Metila	654,31	839,24	11,05	1403,35	1,084	-872739	-166263	591,46
24:0	Lignocerato de Metila	670,50	855,47	10,49	1515,91	1,144	-914397	-150135	639,92
26:0	Cerotato de Metila	685,60	870,64	10,01	1628,47	1,203	-956055	-134007	688,38
28:0	Montanato de Metila	699,73	884,88	9,60	1741,03	1,260	-997713	-117879	736,84
16:1	Palmitoleato de Metila	598,35	783,34	13,72	1051,68	0,900	-634994	-149622	420,34
18:1	Oleato de Metila	618,97	803,80	12,67	1164,24	0,966	-676652	-133494	468,81
20:1	Gadoleato de Metila	637,83	822,60	11,83	1276,80	1,029	-718310	-117366	517,27
22:1	Erucato de Metila	655,22	839,99	11,13	1389,36	1,091	-759968	-101238	565,73
24:1	Nervonicoato de Metila	671,35	594,53	10,55	1501,92	1,151	-801626	-85110	614,19

Continuação da **Tabela 32:** Propriedades Físicas dos Ésteres Etflicos

n:l	Éster	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ .mol ⁻¹)	ω	$\Delta_f H^0$ (J.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^0$ (J.mol ⁻¹)	cp^0 (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹) a 298K
18:2	Linoleato de Metila	620,04	856,17	12,79	1150,25	0,972	-563881	-56966	443,08
	Gadolenicato de								
20:2	Metila	638,81	804,67	11,92	1262,81	1,036	-605539	-40838	491,54
18:3	Linolenato de Metila	621,10	823,41	12,90	1136,26	0,979	-451110	19562	417,35
	Araquidonato de								
20:4	Metila	640,77	805,55	12,11	1234,83	1,050	-379997	112218	440,08

APÊNDICE 2

Nas tabelas 33 a 35 são apresentados os dados calculados para todas as linhas de amarração dos sistemas ternários escolhidos:

Tabela 33: Sistema Ternário (metílico) - Equilíbrio Líquido-Líquido - Experimental (ANDREATTA et al., 2008) versus calculado

Temperatura (K)	Componentes	Experimental		Calculado		Desvio Médio Absoluto (% Fração Molar)
		Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	
313,00	Oleato de Metila	0,010	0,981	0,000	0,984	0,50
	Metanol	0,105	0,019	0,110	0,014	
	Glicerol	0,885	0,000	0,890	0,002	
	Oleato de Metila	0,007	0,978	0,000	0,982	0,42
	Metanol	0,123	0,022	0,128	0,016	
	Glicerol	0,871	0,000	0,872	0,002	
	Oleato de Metila	0,001	0,973	0,000	0,978	0,47
	Metanol	0,138	0,027	0,145	0,020	
	Glicerol	0,861	0,000	0,855	0,002	
	Oleato de Metila	0,010	0,971	0,000	0,978	0,65
	Metanol	0,145	0,029	0,155	0,020	
	Glicerol	0,846	0,000	0,845	0,002	
	Oleato de Metila	0,002	0,925	0,000	0,956	2,13
	Metanol	0,317	0,075	0,353	0,042	
	Glicerol	0,681	0,000	0,657	0,002	
	Oleato de Metila	0,002	0,798	0,000	0,936	6,67
	Metanol	0,521	0,202	0,583	0,064	
	Glicerol	0,477	0,000	0,417	0,000	
	Oleato de Metila	0,009	0,684	0,000	0,924	10,50
	Metanol	0,667	0,316	0,743	0,076	
	Glicerol	0,324	0,000	0,259	0,000	
	Oleato de Metila	0,001	0,646	0,000	0,920	11,27
	Metanol	0,724	0,354	0,788	0,080	
	Glicerol	0,275	0,000	0,212	0,000	

Continuação da **Tabela 33**: Sistema Ternário (metílico) - Equilíbrio Líquido-Líquido - Experimental (ANDREATTA et al., 2008) versus calculado

Temperatura (K)	Componentes	Experimental		Calculado		Desvio Médio Absoluto (% Fração Molar)
		Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	
313,00	Oleato de Metila	0,002	0,567	0,000	0,912	12,77
	Metanol	0,822	0,433	0,845	0,088	
	Glicerol	0,176	0,000	0,125	0,000	
	Oleato de Metila	0,011	0,550	0,000	0,911	13,73
	Metanol	0,845	0,450	0,896	0,089	
	Glicerol	0,144	0,000	0,104	0,000	
	Oleato de Metila	0,013	0,474	0,000	0,908	16,00
	Metanol	0,879	0,523	0,925	0,092	
	Glicerol	0,108	0,003	0,075	0,000	
	Oleato de Metila	0,002	0,959	0,000	0,950	0,82
	Metanol	0,142	0,035	0,131	0,046	
	Glicerol	0,856	0,007	0,869	0,004	
333,00	Oleato de Metila	0,010	0,944	0,000	0,930	1,07
	Metanol	0,203	0,054	0,195	0,066	
	Glicerol	0,787	0,002	0,805	0,004	
	Oleato de Metila	0,011	0,884	0,000	0,888	0,52
	Metanol	0,327	0,109	0,327	0,108	
	Glicerol	0,662	0,008	0,673	0,004	
	Oleato de Metila	0,007	0,859	0,000	0,871	0,60
	Metanol	0,386	0,133	0,390	0,127	
	Glicerol	0,608	0,007	0,610	0,002	
	Oleato de Metila	0,006	0,812	0,000	0,848	1,87
	Metanol	0,447	0,181	0,467	0,150	
	Glicerol	0,547	0,007	0,533	0,002	
	Oleato de Metila	0,008	0,669	0,000	0,796	5,85
	Metanol	0,617	0,319	0,665	0,202	
	Glicerol	0,376	0,012	0,335	0,002	
	Oleato de Metila	0,002	0,606	0,000	0,776	7,00
	Metanol	0,701	0,374	0,741	0,222	
	Glicerol	0,297	0,020	0,259	0,002	

Continuação da **Tabela 33**: Sistema Ternário (metílico) - Equilíbrio Líquido-Líquido - Experimental (ANDREATTA et al., 2008) versus calculado

Temperatura (K)	Componentes	Experimental		Calculado		Desvio Médio Absoluto (%Fração Molar)
		Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	
333,00	Oleato de Metila	0,004	0,481	0,000	0,752	10,57
	Metanol	0,789	0,502	0,835	0,246	
	Glicerol	0,207	0,017	0,165	0,002	
	Oleato de Metila	0,006	0,409	0,000	0,740	12,43
	Metanol	0,836	0,573	0,879	0,258	
	Glicerol	0,157	0,017	0,121	0,002	
	Oleato de Metila	0,010	0,361	0,000	0,734	13,63
	Metanol	0,871	0,618	0,907	0,266	
	Glicerol	0,119	0,021	0,093	0,000	
353,00	Oleato de Metila	0,005	0,948	0,000	0,918	2,00
	Metanol	0,147	0,045	0,121	0,072	
	Glicerol	0,848	0,007	0,877	0,010	
	Oleato de Metila	0,008	0,860	0,000	0,812	3,00
	Metanol	0,357	0,137	0,323	0,180	
	Glicerol	0,635	0,003	0,677	0,008	
	Oleato de Metila	0,008	0,850	0,000	0,801	2,90
	Metanol	0,371	0,147	0,340	0,189	
	Glicerol	0,621	0,003	0,660	0,008	
	Oleato de Metila	0,006	0,799	0,000	0,768	1,82
	Metanol	0,431	0,197	0,413	0,224	
	Glicerol	0,564	0,004	0,587	0,008	
	Oleato de Metila	0,009	0,730	0,000	0,721	0,58
	Metanol	0,518	0,267	0,518	0,273	
	Glicerol	0,473	0,004	0,482	0,006	

Continuação da **Tabela 33**: Sistema Ternário (metílico) - Equilíbrio Líquido-Líquido - Experimental (ANDREATTA et al., 2008) versus calculado

Temperatura (K)	Componentes	Experimental		Calculado		Desvio Médio Absoluto (% Fração Molar)
		Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	
373,00	Oleato de Metila	0,000	0,970	0,000	0,947	1,43
	Metanol	0,074	0,026	0,058	0,043	
	Glicerol	0,926	0,004	0,942	0,018	
	Oleato de Metila	0,000	0,885	0,000	0,826	3,47
	Metanol	0,268	0,111	0,223	0,160	
	Glicerol	0,732	0,004	0,777	0,014	
	Oleato de Metila	0,001	0,866	0,000	0,808	3,38
	Metanol	0,295	0,130	0,253	0,178	
	Glicerol	0,703	0,004	0,747	0,014	
393,00	Oleato de Metila	0,009	0,941	0,000	0,894	2,816
	Metanol	0,119	0,054	0,091	0,082	
	Glicerol	0,872	0,004	0,909	0,024	
	Oleato de Metila	0,003	0,928	0,000	0,876	2,916
	Metanol	0,144	0,067	0,111	0,100	
	Glicerol	0,853	0,004	0,887	0,024	

Tabela 34: Sistema Ternário (metílico) - Equilíbrio Líquido-Líquido - Experimental (M.-J. LEE et al., 2010) versus calculado

Temperatura (K)	Componentes	Experimental		Calculado		Desvio Médio Absoluto (% Fração Molar)
		Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	
298,20	Linoleato de Metila	0,000	0,789	0,000	0,773	0,826
	Metanol	0,222	0,208	0,214	0,217	
	Glicerol	0,778	0,003	0,786	0,010	
	Linoleato de Metila	0,001	0,729	0,020	0,606	8,31
	Metanol	0,445	0,269	0,321	0,394	
	Glicerol	0,554	0,003	0,659	0,000	
	Linoleato de Metila	0,000	0,611	0,000	0,544	3,94
	Metanol	0,626	0,385	0,575	0,450	
	Glicerol	0,374	0,005	0,425	0,006	
	Linoleato de Metila	0,001	0,517	0,000	0,466	2,85
	Metanol	0,730	0,478	0,698	0,530	
	Glicerol	0,269	0,005	0,302	0,004	
	Linoleato de Metila	0,002	0,479	0,000	0,430	2,72
	Metanol	0,782	0,515	0,753	0,566	
	Glicerol	0,216	0,006	0,247	0,004	
	Linoleato de Metila	0,003	0,442	0,000	0,424	4,12
	Metanol	0,828	0,551	0,763	0,572	
	Glicerol	0,169	0,076	0,237	0,004	

Continuação da **Tabela 34**: Sistema Ternário (metílico) - Equilíbrio Líquido-Líquido - Experimental (M.-J. LEE et al., 2010) versus calculado

Temperatura (K)	Componentes	Experimental		Calculado		Desvio Médio Absoluto (% Fração Molar)
		Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	
308,20	Linoleato de Metila	0,0000	0,8209	0,0000	0,7900	0,50
	Metanol	0,2403	0,1761	0,2140	0,1960	
	Glicerol	0,7597	0,0030	0,7860	0,0140	
	Linoleato de Metila	0,0000	0,7095	0,0000	0,6560	0,93
	Metanol	0,4203	0,2875	0,3750	0,3360	
	Glicerol	0,5797	0,0030	0,6250	0,0080	
	Linoleato de Metila	0,0003	0,5875	0,0000	0,5260	1,29
	Metanol	0,6066	0,4078	0,5560	0,4680	
	Glicerol	0,3931	0,0047	0,4440	0,0060	
	Linoleato de Metila	0,0009	0,4992	0,0000	0,4480	0,49
	Metanol	0,7071	0,4938	0,6700	0,5460	
	Glicerol	0,2920	0,0070	0,4680	0,0060	
	Linoleato de Metila	0,0017	0,4646	0,0000	0,4100	0,54
	Metanol	0,7650	0,5265	0,7280	0,5840	
	Glicerol	0,2333	0,0089	0,2720	0,0060	
	Linoleato de Metila	0,0034	0,4128	0,0000	0,3660	0,39
	Metanol	0,8279	0,5733	0,7930	0,6300	
	Glicerol	0,1687	0,0139	0,2070	0,0040	

Continuação da **Tabela 34**: Sistema Ternário (metílico) - Equilíbrio Líquido-Líquido - Experimental (M.-J. LEE et al., 2010) versus calculado

Temperatura (K)	Componentes	Experimental		Calculado		Desvio Médio Absoluto (% Fração Molar)
		Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	
318,2	Linoleato de Metila	0,0000	0,8298	0,0000	0,7860	2,70
	Metanol	0,2351	0,1664	0,1980	0,1940	
	Glicerol	0,7649	0,0038	0,8020	0,0200	
	Linoleato de Metila	0,0000	0,7145	0,0000	0,6550	3,80
	Metanol	0,4005	0,2793	0,3460	0,3350	
	Glicerol	0,5995	0,0062	0,6540	0,0100	
	Linoleato de Metila	0,0002	0,5700	0,0000	0,5100	3,75
	Metanol	0,5854	0,4234	0,5330	0,4820	
	Glicerol	0,4144	0,0066	0,4670	0,0080	
	Linoleato de Metila	0,0010	0,5035	0,0000	0,4340	4,34
	Metanol	0,6986	0,4875	0,6400	0,5580	
	Glicerol	0,3004	0,0090	0,3600	0,0080	
	Linoleato de Metila	0,0019	0,4531	0,0000	0,3860	4,14
	Metanol	0,7603	0,5359	0,7090	0,6060	
	Glicerol	0,2378	0,0110	0,2930	0,0080	
	Linoleato de Metila	0,0038	0,4016	0,0000	0,3400	4,14
	Metanol	0,8276	0,5821	0,7790	0,6540	
	Glicerol	0,1686	0,0163	0,2210	0,0060	

Tabela 35: Sistema Ternário (metílico) - Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor - Experimental (ANDREATTA et al., 2008) versus calculado

Temperatura (K)	Componentes	Experimental		Calculado		Desvio Médio Absoluto (% Fração Molar)
		Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	
353,00	Oleato de Metila	0,007	0,684	0,000	0,698	0,83
	Metanol	0,556	0,310	0,567	0,296	
	Glicerol	0,437	0,006	0,433	0,006	
	Oleato de Metila	0,009	0,658	0,000	0,684	1,50
	Metanol	0,582	0,336	0,601	0,310	
	Glicerol	0,409	0,006	0,399	0,006	
	Oleato de Metila	0,013	0,582	0,000	0,640	3,05
	Metanol	0,669	0,411	0,701	0,352	
	Glicerol	0,319	0,007	0,299	0,006	
	Oleato de Metila	0,012	0,459	0,000	0,620	5,87
	Metanol	0,762	0,521	0,758	0,376	
	Glicerol	0,227	0,019	0,242	0,004	
	Oleato de Metila	0,011	0,404	0,000	0,612	10,13
	Metanol	0,913	0,575	0,778	0,384	
	Glicerol	0,176	0,021	0,222	0,004	
	Oleato de Metila	0,012	0,393	0,000	0,612	8,90
	Metanol	0,814	0,585	0,778	0,384	
	Glicerol	0,174	0,022	0,222	0,004	
	Oleato de Metila	0,012	0,292	0,000	0,604	12,33
	Metanol	0,846	0,665	0,800	0,392	
	Glicerol	0,142	0,043	0,200	0,004	

Continuação da **Tabela 35**: Sistema Ternário (metílico) - Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor - Experimental (ANDREATTA et al., 2008) versus calculado

Temperatura (K)	Componentes	Experimental		Calculado		Desvio Médio Absoluto (% Fração Molar)
		Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	
373,00	Oleato de Metila	0,004	0,804	0,000	0,752	3,40
	Metanol	0,379	0,182	0,339	0,234	
	Glicerol	0,617	0,004	0,663	0,014	
	Oleato de Metila	0,004	0,778	0,000	0,734	2,57
	Metanol	0,400	0,217	0,371	0,254	
	Glicerol	0,596	0,005	0,629	0,012	
	Oleato de Metila	0,004	0,745	0,000	0,709	2,10
	Metanol	0,437	0,248	0,414	0,279	
	Glicerol	0,559	0,007	0,586	0,012	
	Oleato de Metila	0,004	0,717	0,000	0,688	1,50
	Metanol	0,463	0,280	0,451	0,300	
	Glicerol	0,533	0,003	0,549	0,012	
	Oleato de Metila	0,005	0,652	0,000	0,652	0,23
	Metanol	0,518	0,340	0,521	0,338	
	Glicerol	0,477	0,008	0,479	0,010	
	Oleato de Metila	0,005	0,640	0,000	0,644	0,35
	Metanol	0,529	0,351	0,535	0,346	
	Glicerol	0,465	0,009	0,465	0,010	
	Oleato de Metila	0,005	0,547	0,000	0,596	2,15
	Metanol	0,616	0,440	0,632	0,394	
	Glicerol	0,378	0,013	0,368	0,010	
	Oleato de Metila	0,008	0,495	0,000	0,584	3,43
	Metanol	0,645	0,481	0,658	0,408	
	Glicerol	0,348	0,025	0,342	0,008	
	Oleato de Metila	0,010	0,484	0,000	0,596	4,83
	Metanol	0,655	0,490	0,632	0,394	
	Glicerol	0,335	0,026	0,368	0,010	

Continuação da **Tabela 35**: Sistema Ternário (metílico) - Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor - Experimental (ANDREATTA et al., 2008) versus calculado

Temperatura (K)	Componentes	Experimental		Calculado		Desvio Médio Absoluto (% Fração Molar)
		Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	Fase1 (Biodiesel)	Fase2 (Glicerol)	
393,00	Oleato de Metila	0,100	0,874	0,000	0,817	5,50
	Metanol	0,237	0,121	0,184	0,161	
	Glicerol	0,753	0,005	0,816	0,022	
	Oleato de Metila	0,003	0,826	0,000	0,765	3,67
	Metanol	0,295	0,164	0,250	0,215	
	Glicerol	0,702	0,010	0,750	0,022	
	Oleato de Metila	0,006	0,720	0,000	0,684	2,22
	Metanol	0,386	0,267	0,361	0,296	
	Glicerol	0,609	0,013	0,639	0,020	
	Oleato de Metila	0,003	0,700	0,000	0,679	6,47
	Metanol	0,409	0,285	0,710	0,304	
	Glicerol	0,588	0,015	0,629	0,018	
	Oleato de Metila	0,002	0,656	0,000	0,640	1,08
	Metanol	0,443	0,326	0,428	0,342	
	Glicerol	0,556	0,018	0,572	0,018	
	Oleato de Metila	0,01	0,659	0,000	0,638	1,43
	Metanol	0,443	0,327	0,431	0,344	
	Glicerol	0,547	0,014	0,569	0,018	
	Oleato de Metila	0,002	0,594	0,000	0,592	0,23
	Metanol	0,507	0,389	0,505	0,392	
	Glicerol	0,491	0,017	0,495	0,016	
	Oleato de Metila	0,002	0,574	0,000	0,569	0,40
	Metanol	0,544	0,409	0,540	0,415	
	Glicerol	0,454	0,017	0,460	0,016	
	Oleato de Metila	0,006	0,436	0,000	0,508	3,00
	Metanol	0,629	0,517	0,647	0,478	
	Glicerol	0,365	0,047	0,353	0,014	
	Oleato de Metila	0,002	0,430	0,000	0,508	2,72
	Metanol	0,644	0,5250	0,648	0,478	
	Glicerol	0,354	0,044	0,352	0,014	
	Oleato de Metila	0,0080	0,2960	0,000	0,460	5,73
	Metanol	0,7330	0,6240	0,736	0,528	
	Glicerol	0,2590	0,08	0,264	0,012	

APÊNDICE 3

As conversões da produção de biodiesel utilizando o modelo proposto em diferentes pressões e temperaturas e utilizando a razão molar de 1:3 (óleo:metanol) e em seguida 1:3 (óleo: etanol), com e sem parâmetros de interação k_{ij} , podem ser vistas nas tabelas 36 a 39:

Tabela 36: Dados de conversão do biodiesel para o modelo proposto a diferentes pressões e temperaturas e utilizando a razão molar de 1:3 (óleo:metanol) utilizando parâmetros de interação k_{ij}

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Óleo	Conversão
298,15	1,013	Coco	94,53
		Palma	95,87
		Canola	99,29
		Soja	100,00
		Girassol	99,32
		Algodão	99,32
		Milho	98,63
		Amendoim	94,57
342,15	1,013	Coco	80,78
		Palma	94,12
		Canola	100,00
		Soja	100,00
		Girassol	99,32
		Algodão	99,32
		Milho	99,32
		Amendoim	100,00

Continuação da **Tabela 36**: Dados de conversão do biodiesel para o modelo proposto a diferentes pressões e temperaturas e utilizando a razão molar de 1:3 (óleo:metanol) utilizando parâmetros de interação k_{ij}

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Óleo	Conversão
298,15	10,013	Coco	94,12
		Palma	94,53
		Canola	99,32
		Soja	100,00
		Girassol	99,32
		Algodão	99,32
		Milho	98,63
		Amendoim	94,57
342,15	10,013	Coco	94,09
		Palma	94,12
		Canola	100,00
		Soja	100,00
		Girassol	100,00
		Algodão	99,37
		Milho	100,00
		Amendoim	100,00
342,15	50,013	Coco	94,09
		Palma	93,78
		Canola	100,00
		Soja	100,00
		Girassol	100,00
		Algodão	99,37
		Milho	100,00
		Amendoim	100,00

Tabela 37: Dados de conversão do biodiesel para o modelo proposto a diferentes pressões e temperaturas e utilizando a razão molar de 1:3 (óleo:metanol) sem parâmetros de interação k_{ij}

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Óleo	Conversão
298	1,013	Coco	84,65
		Palma	88,24
		Canola	94,04
		Soja	97,33
		Girassol	95,97
		Algodão	96,66
		Milho	94,09
		Amendoim	86,93
342,15	1,013	Coco	81,25
		Palma	84,79
		Canola	100,00
		Soja	97,33
		Girassol	97,33
		Algodão	97,33
		Milho	96,70
		Amendoim	100,00
298	10,013	Coco	84,65
		Palma	94,53
		Canola	94,04
		Soja	97,33
		Girassol	99,32
		Algodão	96,66
		Milho	98,63
		Amendoim	86,93

Continuação da **Tabela 37**: Dados de conversão do biodiesel para o modelo proposto a diferentes pressões e temperaturas e utilizando a razão molar de 1:3 (óleo:metanol) sem parâmetros de interação k_{ij}

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Óleo	Conversão
342,15	10,013	Coco	81,25
		Palma	84,79
		Canola	100,00
		Soja	97,33
		Girassol	97,33
		Algodão	97,33
		Milho	97,33
		Amendoim	99,37
342,15	50,013	Coco	81,25
		Palma	84,13
		Canola	100,00
		Soja	97,33
		Girassol	97,33
		Algodão	97,33
		Milho	97,33
		Amendoim	99,37

Tabela 38: Dados de conversão do biodiesel para o modelo proposto a diferentes pressões e temperaturas e utilizando a razão molar de 1:3 (óleo:etanol) utilizando parâmetros de interação k_{ij}

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Óleo	Conversão
298	1,013	Coco	94,53
		Palma	99,32
		Canola	100,00
		Soja	100,00
		Girassol	100,00
		Algodão	100,00
		Milho	100,00
		Amendoim	100,00
342,15	1,013	Coco	100,00
		Palma	98,00
		Canola	100,00
		Soja	100,00
		Girassol	100,00
		Algodão	100,00
		Milho	100,00
		Amendoim	100,00
298	10,013	Coco	84,65
		Palma	99,32
		Canola	100,00
		Soja	100,00
		Girassol	100,00
		Algodão	100,00
		Milho	100,00
		Amendoim	100,00

Continuação da **Tabela 38**: Dados de conversão do biodiesel para o modelo proposto a diferentes pressões e temperaturas e utilizando a razão molar de 1:3 (óleo:etanol) utilizando parâmetros de interação k_{ij}

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Óleo	Conversão
342,15	10,013	Coco	97,87
		Palma	97,33
		Canola	100,00
		Soja	100,00
		Girassol	100,00
		Algodão	100,00
		Milho	100,00
		Amendoim	100,00
342,15	50,013	Coco	81,25
		Palma	97,33
		Canola	100,00
		Soja	100,00
		Girassol	100,00
		Algodão	100,00
		Milho	100,00
		Amendoim	100,00

Tabela 39: Dados de conversão do biodiesel para o modelo proposto a diferentes pressões e temperaturas e utilizando a razão molar de 1:3 (óleo:etanol) sem parâmetros de interação

 k_{ij}

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Óleo	Conversão
298	1,013	Coco	78,49
		Palma	94,00
		Canola	100,00
		Soja	100,00
		Girassol	100,00
		Algodão	100,00
		Milho	100,00
		Amendoim	97,33
342,15	1,013	Coco	100,00
		Palma	92,60
		Canola	100,00
		Soja	100,00
		Girassol	100,00
		Algodão	97,95
		Milho	100,00
		Amendoim	97,33
298	10,013	Coco	84,65
		Palma	94,00
		Canola	100,00
		Soja	100,00
		Girassol	100,00
		Algodão	100,00
		Milho	100,00
		Amendoim	97,33

Continuação da **Tabela 39**: Dados de conversão do biodiesel para o modelo proposto a diferentes pressões e temperaturas e utilizando a razão molar de 1:3 (óleo:etanol) sem parâmetros de interação k_{ij}

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Óleo	Conversão
342,15	10,013	Coco	78,49
		Palma	92,60
		Canola	100,00
		Soja	100,00
		Girassol	100,00
		Algodão	97,95
		Milho	100,00
		Amendoim	97,33
342,15	50,013	Coco	100,00
		Palma	92,00
		Canola	100,00
		Soja	100,00
		Girassol	100,00
		Algodão	97,95
		Milho	100,00
		Amendoim	97,33

APÊNDICE 4

Equilíbrio Químico e de Fases para diferentes Óleos

As frações molares para o biodiesel metílico de diferentes óleos vegetais com parâmetro de interação k_{ij} podem ser vistas nas Tabelas 40 a 47:

1. Óleo de Soja

Tabela 40: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de soja em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	1,013	1,00	1:3	Fase1 Biodiesel	1,000	0,000	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000
			1:6	Fase1 Biodiesel	0,900	0,100	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000

Continuação da **Tabela 40**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de soja em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	1,013	1,00	1:3	Fase1 Biodiesel	1,000	0,000	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000
			1:6	Fase1 Biodiesel	0,890	0,110	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,720	0,280	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,890	0,110	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,840	0,160	0,000
			1:3	Fase1 Biodiesel	1,000	0,000	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000
342,15	1,013	1,00	1:6	Fase1 Biodiesel	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,340	0,660	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,340	0,660	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000
			1:3	Fase1 Biodiesel	1,000	0,000	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000

Continuação da **Tabela 40**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de soja em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG	
342,15	1,013	1,00	1:3	Fase1 Biodiesel	1,000	0,000	0,000	0,000	
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000	
			1:6	Fase1 Biodiesel	0,880	0,110	0,010	0,000	
				Fase2 Glicerol	0,000	0,330	0,670	0,000	
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000	
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,880	0,110	0,010	0,000	
				Fase2 Glicerol	0,000	0,330	0,670	0,000	
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000	
			1:3	Fase1 Oleosa	1,000	0,000	0,000	0,000	
Fase2 Glicerol	0,000	0,000		1,000	0,000				
298,15	10,013	1,00	1:6	Fase1 Oleosa	0,900	0,100	0,000	0,000	
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000	
			1:9	Fase1 Oleosa	0,880	0,120	0,000	0,000	
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000	

Continuação da **Tabela 40**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de soja em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	10,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	1,000	0,000	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,890	0,110	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,720	0,280	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,890	0,110	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,840	0,160	0,000
342,15	10,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	1,000	0,000	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,800	0,200	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,690	0,310	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,780	0,220	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,830	0,170	0,000

Continuação da **Tabela 40**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de soja em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
342,15	10,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	0,990	0,010	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	1,000	0,000	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,810	0,190	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,710	0,290	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,770	0,230	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
342,15	50,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	1,000	0,000	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,800	0,200	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,690	0,310	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,780	0,220	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,830	0,170	0,000

2. Óleo de Coco

Tabela 41: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de coco em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	1,013	1,00	1:3	Fase1 Biodiesel	0,970	0,020	0,000	0,010
				Fase2 Glicerol	0,000	0,100	0,900	0,000
			1:6	Fase1 Biodiesel	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,940	0,060	0,00	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
			1:3	Fase1 Biodiesel	0,950	0,030	0,020	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,100	0,900	0,000
			1:6	Fase1 Biodiesel	0,460	0,160	0,380	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	1,000	0,000	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,920	0,080	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,240	0,760	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000

Continuação da **Tabela 41**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de coco em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	10,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	0,960	0,020	0,000	0,020
				Fase2 Glicerol	0,000	0,110	0,890	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,940	0,060	0,020	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
342,15	10,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	0,950	0,040	0,000	0,010
				Fase2 Glicerol	0,000	0,100	0,900	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,870	0,130		0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,720	0,280	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,860	0,140	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000

Continuação da **Tabela 41**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de coco em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
342,15	50,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	0,960	0,020	0,000	0,020
				Fase2 Glicerol	0,470	0,020	1,000	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,880	0,220	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,860	0,140	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000

3. Óleo de Palma

Tabela 42: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de palma em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	1,013	1,00	1:3	Fase1 Biodiesel	0,980	0,010	0,000	0,010
				Fase2 Glicerol	0,000	0,100	0,900	0,000
			1:6	Fase1 Biodiesel	0,960	0,040	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,750	0,250	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
342,15	1,013	1,00	1:3	Fase1 Biodiesel	0,960	0,020	0,000	0,020
				Fase2 Glicerol	0,000	0,110	0,890	0,000
			1:6	Fase1 Biodiesel	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,860	0,140	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000

Continuação da **Tabela 42**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de palma em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	10,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	0,970	0,030	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,100	0,900	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,960	0,040	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,750	0,250	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
342,15	10,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	0,960	0,020	0,000	0,020
				Fase2 Glicerol	0,000	0,110	0,890	0,010
			1:6	Fase1 Oleosa	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000

Continuação da **Tabela 42**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de palma em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
342,15	50,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	0,950	0,000	0,050	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,120	0,880	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,900	0,100	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000

4. Óleo de Canola

Tabela 43: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de canola em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	1,013	1,00	1:3	Fase1 Biodiesel	0,560	0,000	0,000	0,440
				Fase2 Glicerol	0,000	0,020	0,980	0,000
			1:6	Fase1 Biodiesel	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
			1:3	Fase1 Biodiesel	1,000	0,000	0,000	
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000
342,15	1,013	1,00	1:6	Fase1 Biodiesel	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,860	0,140	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,860	0,140	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000

Continuação da **Tabela 43**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de canola em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	10,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	0,560	0,000	0,000	0,440
				Fase2 Glicerol	0,000	0,020	0,980	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
342,15	10,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	1,000	0,000	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,860	0,140	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000

Continuação da **Tabela 43**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de canola em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
342,15	50,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	1,000	0,000	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,860	0,140	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000

5. Óleo de Girassol

Tabela 44: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de girassol em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	1,013	1,00	1:3	Fase1 Biodiesel	0,570	0,000	0,430	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,020	0,980	0,000
			1:6	Fase1 Biodiesel	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
			1:3	Fase1 Biodiesel	0,990	0,000	0,000	0,010
				Fase2 Glicerol	0,000	0,020	0,980	0,000
342,15	1,013	1,00	1:6	Fase1 Biodiesel	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,860	0,140	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,860	0,140	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000

Continuação da **Tabela 44**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de girassol em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	10,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	0,570	0,000	0,000	0,430
				Fase2 Glicerol	0,000	0,020	0,980	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
			1:3	Fase1 Oleosa	0,980	0,000	0,000	0,020
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000
342,15	10,013	1,00	1:6	Fase1 Oleosa	0,680	0,300	0,000	0,020
				Fase2 Glicerol	0,000	0,480	0,520	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,680	0,300	0,000	0,020
				Fase2 Glicerol	0,000	0,480	0,520	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000

Continuação da **Tabela 44**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de girassol em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
342,15	50,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	1,000	0,000	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,640	0,360	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,610	0,390	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,560	0,420	0,020	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,810	0,190	0,000

6. Óleo de Algodão

Tabela 45: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de algodão em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	1,013	1,00	1:3	Fase1 Biodiesel	0,990	0,000	0,000	0,010
				Fase2 Glicerol	0,000	0,020	0,980	0,000
			1:6	Fase1 Biodiesel	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
342,15	1,013	1,00	1:3	Fase1 Biodiesel	0,990	0,000	0,000	0,010
				Fase2 Glicerol	0,000	0,020	0,980	0,000
			1:6	Fase1 Biodiesel	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,860	0,140	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,860	0,140	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000

Continuação da **Tabela 45**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de algodão em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	10,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	0,990	0,000	0,000	0,010
				Fase2 Glicerol	0,000	0,020	0,980	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
342,15	10,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	0,970	0,000	0,020	0,010
				Fase2 Glicerol	0,000	0,020	0,980	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,680	0,300	0,020	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,480	0,520	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,680	0,300	0,020	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,480	0,520	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000

Continuação da **Tabela 45**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de algodão em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
342,15	50,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	0,970	0,000	0,020	0,010
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,640	0,350	0,010	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,600	0,400	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,560	0,420	0,020	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,810	0,190	0,000

7. Óleo de Milho

Tabela 46: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de milho em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	1,013	1,00	1:3	Fase1 Biodiesel	0,550	0,000	0,000	0,450
				Fase2 Glicerol	0,000	0,040	0,960	0,000
			1:6	Fase1 Biodiesel	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
342,15	1,013	1,00	1:3	Fase1 Biodiesel	0,990	0,000	0,000	0,010
				Fase2 Glicerol	0,000	0,020	0,980	0,000
			1:6	Fase1 Biodiesel	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,860	0,140	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,860	0,140	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000

Continuação da **Tabela 46:** Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de milho em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	10,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	0,550	0,000	0,000	0,450
				Fase2 Glicerol	0,000	0,040	0,960	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
342,15	10,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	0,970	0,000	0,020	0,010
				Fase2 Glicerol	0,000	0,020	0,980	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,680	0,300	0,020	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,480	0,520	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,680	0,300	0,020	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,480	0,520	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	1,000	0,000	0,000

Continuação da **Tabela 46**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de milho em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
342,15	50,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	1,000	0,000	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,640	0,340	0,020	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,610	0,390	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,560	0,420	0,020	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,810	0,190	0,000

7. Óleo de Amendoim

Tabela 47: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de milho em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	1,013	1,00	1:3	Fase1 Biodiesel	0,570	0,010	0,000	0,420
				Fase2 Glicerol	0,000	0,100	0,900	0,000
			1:6	Fase1 Biodiesel	0,960	0,040	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,750	0,250	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
			1:3	Fase1 Biodiesel	1,000	0,000	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000
			1:6	Fase1 Biodiesel	0,980	0,020	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,040	0,960	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	0,980	0,020	0,000
			1:9	Fase1 Biodiesel	0,960	0,020	0,020	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,040	0,960	0,000
				Fase 3 Vapor	0,000	0,980	0,020	0,000

Continuação da **Tabela 47**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de milho em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
298,15	10,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	0,570	0,430	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,100	0,900	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,960	0,040	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,750	0,250	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,940	0,060	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000
342,15	10,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	1,000	0,000	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,860	0,140	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,850	0,150	0,000

Continuação da **Tabela 47**: Fração molar dos componentes na formação de biodiesel através do óleo de milho em diferentes temperaturas, pressões e razões molares (óleo:metanol)

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Versão	Razão Molar	Fases	FAME	Metanol	Glicerol	TAG
342,15	50,013	1,00	1:3	Fase1 Oleosa	0,900	0,000	0,100	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,000	1,000	0,000
			1:6	Fase1 Oleosa	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000
			1:9	Fase1 Oleosa	0,880	0,120	0,000	0,000
				Fase2 Glicerol	0,000	0,730	0,270	0,000

APÊNDICE 5

„ Nas Tabela 48 e 49 a seguir, visualiza-se os testes de sensibilidade para os parâmetros de interação k_{ij} e as propriedades físicas dos componentes utilizados, realizados para os sistemas quaternários:

Tabela 48: Teste de sensibilidade realizado para o sistema de Tizvar et al. (2008):

	Componente que varia	Valor Inicial	Variação	Desvio Médio Absoluto (% fração molar)
Parâmetro de interação	Sistema	-	com parâmetros de interação	2,15
	Sistema	-	sem parâmetros de interação	3,80
	Oleato de Metila - Metanol	0,17961367	0,178613667	2,15
			0,169613667	2,15
			0,079613667	2,55
	Oleato de Metila - Glicerol	0,07670155	0,075701551	2,15
			0,066701551	2,15
			0,007670155	3,15
	Oleato de Metila - Hexano	0,04466147	0,043661469	2,15
			0,034661469	2,15
			0,004466147	2,15
	Metanol - Glicerol	0,02713381	0,026133814	2,15
			0,017133814	2,15
			0,002713381	8,12
	Metanol - Hexano	0,05365878	0,052658775	2,15
			0,043658775	2,15
			0,005365878	2,30
	Glicerol - Hexano	0,00480965	0,153658775	1,70
			0,00380965	2,15
			0,000480965	1,70
			0,01480965	2,15
			0,10480965	2,10

Continuação da **Tabela 48**: Teste de sensibilidade realizado para o sistema de Tizvar et al. (2008):

	Componente que varia	Valor Inicial	Variação	Desvio Médio Absoluto (%fração molar)
Temperatura Crítica	Oleato de Metila	721,02	721,00	
			720,00	
			711,00	
			690,00	
			500,00	2,15
			722,00	
			732,00	
			750,00	
			800,00	
			512,50	2,15
			511,60	2,15
			502,60	2,15
	Metanol	512,6	412,60	8,50
			513,50	2,15
			522,50	2,15
			612,50	2,05
			725,00	2,15
			716,00	1,95
	Glicerol	726	736,00	2,15
			746,00	2,15
			826,00	2,15
			507,40	
	Hexane	507,5	506,40	
			407,50	2,15
			307,50	
			508,50	
			517,50	

Continuação da **Tabela 48**: Teste de sensibilidade realizado para o sistema de Tizvar et al. (2008):

	Componente que varia	Valor Inicial	Variação	Desvio Médio Absoluto (% fração molar)
Pressão Crítica	Oleato de Metila	11,03	11,02	1,08
			11,10	
			10,03	
			12,03	3,65
			13,03	
			14,03	
	Metanol	80,9	80,80	1,83
			79,90	
			78,90	
			76,90	1,08
			81,90	
			83,90	
	Glicerol	66,8	66,70	1,08
			65,80	1,25
			67,70	1,08
			68,70	1,08
			69,70	1,08
			30,00	1,08
Volume Crítico	Hexano	30,1	29,10	
			28,10	
			27,10	
			31,10	1,25
			-	1,08

Continuação da **Tabela 48**: Teste de sensibilidade realizado para o sistema de Tizvar et al. (2008):

	Componente que varia	Valor Inicial	Variação	Desvio Médio Absoluto (% fração molar)
Fator Acêntrico	Oleato de Metila	1,0494	1,0394	1,08
			0,9494	
			0,8494	
			0,7494	
			1,1494	
			1,2494	
	Metanol	0,5560	1,5494	1,33
			0,5460	1,08
			0,4560	1,35
			0,6460	1,08
			0,7460	1,03
			0,5027	1,08
	Glicerol	0,51269	0,4127	1,87
			0,6127	1,08
			0,7127	1,20
			0,2890	1,08
	Hexano	0,299	0,1890	1,08
			0,0890	1,08
			0,3890	1,73

Tabela 49: Teste de sensibilidade realizado para o sistema de Felice et al. (2008):

	Componente que varia	Valor Inicial	Variação	Desvio Médio Absoluto (%fração molar)
Parâmetro de interação	Sistema	-	com parâmetros de interação	3,14
	Sistema	-	sem parâmetros de interação	1,61
	Oleato de Metila - Metanol	0,02713381	0,026133814	3,14
			0,017133814	3,61
			0,037133814	3,14
			0,178613667	
	Oleato de Metila - Glicerol	0,17961367	0,169613667	3,14
			0,079613667	
			0,279613667	
			0,021365208	
	Oleato de Metila - Água	0,02236521	0,012365208	3,14
			0,122365208	
			0,076701551	
			0,076701551	
	Metanol - Glicerol	0,07670155	0,076701551	3,14
			0,076701551	
			0,093437174	
			0,084437174	
	Metanol - Água	0,09443717	0,194437174	3,14
			0,293162167	
			0,293162167	
			0,293162167	
	Glicerol - Água	0,29316217	0,293162167	3,14
			0,293162167	

Continuação da **Tabela 49**: Teste de sensibilidade realizado para o sistema de Felice et al. (2008):

	Componente que varia	Valor Inicial	Variação	Desvio Médio Absoluto (%fração molar)
Temperatura Crítica	Oleato de Metila	721,02	720,02	1,61
			718,02	
			723,02	
			511,60	
	Metanol	512,6	508,60	1,61
			507,60	
			513,60	
			515,60	
	Glicerol	726	517,60	1,61
			725,00	
			723,00	
			721,00	
	Água	647,3	727,00	1,61
			729,00	
			646,30	
			644,30	
			640,30	1,61
			648,30	
			650,30	

Continuação da **Tabela 49**: Teste de sensibilidade realizado para o sistema de Felice et al. (2008):

	Componente que varia	Valor Inicial	Variação	Desvio Médio Absoluto (%fração molar)
Pressão Crítica	Oleato de Metila	11,03	10,03	1,61
			9,03	0,36
			12,03	1,61
			13,03	2,36
	Metanol	80,9	79,90	
			78,90	
			75,90	1,61
			81,90	
	Glicerol	67,8	83,90	
			85,90	
			66,80	
			63,80	
	Água	221,2	60,80	1,61
			68,80	
			69,80	
			220,20	
Volume Crítico	Todos	-	217,20	
			210,20	1,61
			222,20	
			225,20	
			230,20	

Continuação da **Tabela 49**: Teste de sensibilidade realizado para o sistema de Felice et al. (2008):

	Componente que varia	Valor Inicial	Variação	Desvio Médio Absoluto (%fração molar)
Fator Acêntrico	Oleato de Metila	1,0494	1,0394	
			1,1494	
			1,2494	1,61
			0,9000	
	Metanol	0,5560	0,8000	
			0,5460	1,61
			0,4560	1,61
			0,6560	1,61
	Glicerol	0,51269	0,7560	0,64
			0,5027	1,61
			0,4127	1,61
			0,6127	1,61
	Água	0,344	0,7127	0,88
			0,3340	
			0,2440	
			0,1440	1,61
			0,4440	
			0,5440	

APÊNDICE 6

A seguir são apresentados exemplos de todos os arquivos do programa em linguagem GAMS® :

1) Arquivo de inserção de dados considerando apenas equilíbrio termodinâmico:

SETS

i composto
 / methyloleate
 methanol
 glycerol / ;

SCALAR

P pressão do sistema (bar) / 24.5 /
 T temperatura do sistema (K) / 523.0 /
 R constante dos gases (cal\gmol.K) / 1.9872 / ;

PARAMETER

ni(i) numero inicial de moles do composto i
 / methyloleate 0.2675
 methanol 0.7325
 glycerol 0.00 / ;

PARAMETER

Tc(i) temperatura critica componente i em K
 / methyloleate 764.0
 methanol 512.6
 glycerol 850.0 /

$P_c(i)$ pressão crítica componente i em bar

/ methyloleate 12.8

methanol 80.9

glycerol 75.0 /

$V_c(i)$ volume crítico componente i em m^3 por mol

/ methyloleate $1.06E-3$

methanol $1.8E-4$

glycerol $2.64E-4$ /

$w(i)$ fator de Pitzer do componente i

/ methyloleate 1.0494

methanol 0.556

glycerol 0.51269 /

2) Arquivo de inserção de dados considerando equilíbrio termodinâmico e químico:

SETS

i composto

/ FAME

methanol

glycerol

TAG / ;

SCALAR

P pressão do sistema (bar) / 10.013 /

T temperatura do sistema (K) / 298.0 /

R constante dos gases (cal\gmol.K) / 1.9872 / ;

PARAMETER

ni(i) numero inicial de moles do composto i

/ FAME 0.0

methanol 3.0

glycerol 0.0

TAG 1.0 / ;

PARAMETER

Ce(i) coeficiente estequiometrico de i na reacao quimica

/ FAME +3

methanol	-3
glycerol	+1
TAG	-1 /

$T_c(i)$ temperatura critica componente i em K

/ FAME	748.053
methanol	512.6
glycerol	850.0
TAG	1030.99/

$P_c(i)$ pressao critica componente i em bar

/ FAME	12.464
methanol	80.9
glycerol	75.0
TAG	7.320 /

$V_c(i)$ volume critico componente i em m³ por mol

/ FAME	1.258E-3
methanol	1.8E-4
glycerol	2.64E-4
TAG	3.035E-3 /

$w(i)$ fator de Pitzer do componente i

/ FAME	0.99164
methanol	0.56583

glycerol	0.51269
TAG	2.17348 / ;

3) Arquivo de inserção de dados de propriedades físicas de formação:

PARAMETER

Hf(i) entalpia molar de formacao de i (cal\gmol)

/ methylolate	-149618.000
methanol	-48026.000
glycerol	-138121.000 /

Gf(i) energia livre de Gibbs molar de formacao (cal\gmol)

/ methylolate	-27964.000
methanol	-38795.000
glycerol	-106859.000 / ;

4) Arquivo de inserção de dados da capacidade calorífica do gás:

PARAMETER

CPA(i) capacidade calorífica para o componente i (cal\gmol.K)

/ methyloleate	30.613096
methanol	5.0396484
glycerol	2.01203 /

CPB(i) capacidade calorífica para o componente i (cal\gmol.K)

/ methyloleate	0.243333
methanol	1.6939E-2
glycerol	0.106095 /

CPC(i) capacidade calorífica para o componente i (cal\gmol.K)

/ methyloleate	-2.455E-5
methanol	2.587E-5
glycerol	-7.55E-5 /

CPD(i) capacidade calorífica para o componente i (cal\gmol.K)

/ methyloleate	1.805E-7
methanol	-6.81E-9
glycerol	2.24E-8 / ;

5) Arquivo de inserção de dados dos parâmetros de interação binária da equação de estado:

TABLE

eta(i,j) parametro de interacao binaria entre os componentes i e j para\$

	methyloleate	methanol	glycerol
methyloleate	0	0.11	0
methanol	0.11	0	0
glycerol	0	0	0 ;

TABLE

epson(i,j) parametro de interacao binaria entre os componentes i e j pa\$

	methyloleate	methanol	glycerol
methyloleate	0	0.145	0
methanol	0.145	0	0
glycerol	0	0	0 ;

6) Arquivo do algoritmo para cálculo das raízes cúbicas da equação de estado de SRK e consequentemente da fugacidade:

- * Este programa calcula o coeficiente de fugacidade através da Equação
- * cúbica de Soave-Redlich-Kwong

\$OFFLISTING

\$include dados_MethylOleate_Methanol

\$include fracao_molar_MethylOleate_Methanol

ALIAS (i,j);

\$include par_interacao_MethylOleate_Methanol

PARAMETER

km(i) parametro da regra de mistura para SRK ;

$km(i) = 0.480 + 1.574 * w(i) - 0.176 * (w(i))^2$;

PARAMETER

alfa(i) fator de correcao do parametro a para SRK ;

$alfa(i) = (1 + km(i) * (1 - (T/Tc(i))^{1/2}))^2$;

PARAMETER

a(i,i) parametro de atracao intermolecular eq. SRK (cal²/(gmol².bar));

$a(i,i) = 0.42748 * (R * Tc(i))^2 * alfa(i) / Pc(i)$;

PARAMETER

$b(i,i)$ parametro do volume ocupado pelas moléculas eq. SRK ($\text{cal}\backslash(\text{gmol.bar})$);

$$b(i,i) = 0.08664 \cdot (R \cdot T_c(i)) / P_c(i) ;$$

PARAMETER

$a(i,j)$ parametro de atracáo intermolecular eq. SRK com i diferente j ;

$$a(i,j) = (1 - \eta(i,j)) \cdot (a(i,i) \cdot a(j,j))^{1/2} ;$$

PARAMETER

$b(i,j)$ parametro volume ocupado moléculas eq. SRK i diferente j ;

$$b(i,j) = (1 - \epsilon(i,j)) \cdot (b(i,i) + b(j,j)) / 2 ;$$

PARAMETER

$a_m(k)$ parametro $_a_$ para mistura de componentes de SRK líquido ($\text{cal}^2\backslash(\text{gmol}^2.\text{bar})$) ;

$$a_m(k) = \sum(i, \sum(j, x(i,k) \cdot x(j,k) \cdot a(i,j))) ;$$

PARAMETER

$b_m(k)$ parametro $_b_$ para mistura de componentes para SRK no líquido ($\text{cal}\backslash(\text{gmol.bar})$);

$$b_m(k) = \sum(i, \sum(j, x(i,k) \cdot x(j,k) \cdot b(i,j))) ;$$

*

* Cálculo das propriedades críticas da mistura para cada ponto k

*

PARAMETER

$V_{cij}(i,j)$ parâmetro auxiliar para calculo da temperatura critica ;

$$V_{cij}(i,j) = (1-\eta(i,j)) * ((V_c(i) * V_c(j))^{**0.5});$$

PARAMETER

$T_{cij}(i,j)$ parâmetro auxiliar para calculo da temperatura critica ;

$$T_{cij}(i,j) = (T_c(i) * T_c(j))^{**0.5};$$

PARAMETER

$V_{cm}(k)$ volume critico da mistura com composicao k ;

$$V_{cm}(k) = \text{sum}(i, \text{sum}(j, (x(i,k) * x(j,k) * V_{cij}(i,j)))) ;$$

PARAMETER

$T_{cm}(k)$ temperatura critica da mistura com composicao k ;

$$T_{cm}(k) = (\text{sum}(i, \text{sum}(j, (x(i,k) * x(j,k) * (V_{cij}(i,j)^{**0.25} * T_{cij}(i,j))))) / (V_{cm}(k)^{**0.25});$$

PARAMETER

$w_{ij}(k)$ parâmetro auxiliar para calculo da pressão critica ;

$$w_{ij}(k) = \text{sum}(i, \text{sum}(j, (x(i,k) * x(j,k) * (1-\eta(i,j)) * ((w(i) * w(j))^{**0.5})))) ;$$

PARAMETER

$P_{cm}(k)$ pressão critica da mistura com composicao k ;

$$P_{cm}(k) = ((0.2905 - (0.085 * w_{ij}(k))) * (8.31447E-5) * T_{cm}(k)) / V_{cm}(k) ;$$

*PARAMETER

- * $Z_{cm}(k)$ compressibilidade critica da mistura com composicao k ;
- * $Z_{cm}(k) = (P_{cm}(k) * V_{cm}(k)) / (8.314474E-5 * T_{cm}(k))$;

PARAMETER

$FF(k)$ parametro auxiliar para ver se a fase pode ser fluida ;

$$FF(k) = (P \geq P_{cm}(k) \text{ and } T \geq T_{cm}(k)) = 1.0 ;$$

PARAMETER

$A1(k)$ parametro adimensional ;

$$A1(k) = (a_m(k) * P) / (R * T^2) ;$$

PARAMETER

$B1(k)$ parametro adimensional ;

$$B1(k) = (b_m(k) * P) / (R * T) ;$$

PARAMETER

$pp(k)$ parametro auxiliar ;

$$pp(k) = -1 ;$$

PARAMETER

$qq(k)$ parametro auxiliar ;

$$qq(k) = -((B1(k) * B1(k)) + B1(k) - A1(k)) ;$$

PARAMETER

rr(k) parametro auxiliar ;

$$rr(k) = -(A1(k)*B1(k)) ;$$

PARAMETER

aux_a(k) parametro auxiliar ;

$$aux_a(k) = (3*qq(k)-(pp(k)*pp(k)))/3 ;$$

PARAMETER

aux_b(k) parametro auxiliar ;

$$aux_b(k) = ((2*pp(k)*pp(k)*pp(k))-(9*pp(k)*qq(k))+(27*rr(k)))/27 ;$$

PARAMETER

Dcw(k) parametro auxiliar para calculo de Z ;

$$Dcw(k) = (aux_b(k)*aux_b(k)/4)+(aux_a(k)*aux_a(k)*aux_a(k)/27) ;$$

PARAMETER

Dcm(k) parametro auxiliar para calculo de Z ;

$$Dcm(k) \$ (abs(Dcw(k)) \text{ gt } 1.0E-9) = Dcw(k) ;$$

PARAMETER

auxx(k) auxiliar ;

$$auxx(k) \$ (Dcm(k) \text{ ge } 0) = (-aux_b(k)/2) + \text{sqrt}(Dcm(k));$$

PARAMETER

AA(k) parametro auxiliar para calculo de Z ;

$$AA(k) \$(Dcm(k) \geq 0) = \text{sign}(auxx(k)) * ((\text{abs}(auxx(k)))^{**}(1/3)) ;$$

PARAMETER

auxy parametro ;

$$auxy(k) \$(Dcm(k) \geq 0) = (-aux_b(k)/2) - \text{sqrt}(Dcm(k));$$

PARAMETER

BB(k) parametro auxiliar para calculo de Z ;

$$BB(k) \$(Dcm(k) \geq 0) = \text{sign}(auxy(k)) * ((\text{abs}(auxy(k)))^{**}(1/3)) ;$$

PARAMETER

m1(k) parametro auxiliar ;

$$m1(k) = -aux_b(k)/2 ;$$

PARAMETER

m2(k) parametro auxiliar ;

$$m2(k) \$(Dcm(k) < 0.0) = \text{sqrt}(-Dcm(k)) ;$$

PARAMETER

tt(k) parametro auxiliar ;

$$tt(k) \$(Dcm(k) < 0.0) = (-aux_a(k)/3) * \text{sqrt}(-aux_a(k)/3);$$

PARAMETER

teta(k) parametro auxiliar ;

$\text{teta}(k) \begin{cases} m_1(k) \neq 0.0 \\ m_1(k) < 0.0 \end{cases} = \arctan(m_2(k)/m_1(k)) + 3.14159265359$;

$\text{teta}(k) \begin{cases} m_1(k) = 0.0 \\ m_1(k) > 0.0 \end{cases} = -3.14159265359/2 + 3.14159265359$;

PARAMETER

X1(k) parametro auxiliar para calculo Z

X2(k) parametro auxiliar para calculo Z

X3(k) parametro auxiliar para calculo Z ;

* Dcm > 0 admite 1 raiz real e 2 complexas

$X_1(k) \begin{cases} D_{cm}(k) > 0.00 \end{cases} = AA(k) + BB(k)$;

$X_2(k) \begin{cases} D_{cm}(k) > 0.00 \end{cases} = 0.0$;

$X_3(k) \begin{cases} D_{cm}(k) > 0.00 \end{cases} = 0.0$;

* Dcm = 0 admite 3 raizes reais podendo ser 3 raizes reais iguais ou duas raizes iguais

* e 1 diferente.

$X_1(k) \begin{cases} D_{cm}(k) = 0.00 \end{cases} = AA(k) + BB(k)$;

$X_2(k) \begin{cases} D_{cm}(k) = 0.00 \end{cases} = -(AA(k) + BB(k))/2$;

$X_3(k) \begin{cases} D_{cm}(k) = 0.00 \end{cases} = -(AA(k) + BB(k))/2$;

* Dcm < 0 admite 3 raizes reais diferentes

$X_1(k) \begin{cases} D_{cm}(k) < 0.00 \end{cases} = 2*tt(k)^{(1/3)}*\cos(teta(k)/3)$;

$X_2(k) \begin{cases} D_{cm}(k) < 0.00 \end{cases} = 2*tt(k)^{(1/3)}*\cos((teta(k) + 2*3.14159265359)/3)$;

$X_3(k) \begin{cases} D_{cm}(k) < 0.00 \end{cases} = 2*tt(k)^{(1/3)}*\cos((teta(k) + 4*3.14159265359)/3)$;

* Sendo que nos interessa apenas as raízes reais positivas, dentre estas, a

* maior representando a fase vapor e a menor a fase líquida.

PARAMETER

Z1(k) fator de compressibilidade;

$$Z1(k) = X1(k) - pp(k)/3 ;$$

PARAMETER

Z2(k) fator de compressibilidade;

$$Z2(k) \$(X2(k) \neq 0.0) = X2(k) - pp(k)/3 ;$$

PARAMETER

Z3(k) fator de compressibilidade;

$$Z3(k) \$(X3(k) \neq 0.0) = X3(k) - pp(k)/3 ;$$

PARAMETER

aux5(i,k) parametro auxiliar ;

$$aux5(i,k) = (\sum(j, x(j,k) * a(i,j))) * P / (R * T * T) ;$$

PARAMETER

aux6(i,k) parametro auxiliar ;

$$aux6(i,k) = (\sum(j, x(j,k) * b(i,j))) * P / (R * T) ;$$

*

* Calculo da compressibilidade isotermitica

*

PARAMETER

BetaP(k) compressibilidade isotermitica ;

$$\text{BetaP}(k) = \frac{((Z1(k)*Z1(k))-(B1(k)*B1(k)))/(((3*Z1(k)*Z1(k))-(B1(k)*B1(k)))-(2*Z1(k)+B1(k))+A1(k))}{1}$$

*

* Calculo do coeficiente de fugacidade do liquido

* O volume do líquido será o menor Z, quando há 3 raízes reais.

*

PARAMETER

LL(k) parametro auxiliar para identificar se a fase pode ser liquida ;

$$\text{LL}(k) = 1.0 \text{ if } (X2(k) \neq 0.0) ;$$

$$\text{LL}(k) = 1.0 \text{ if } ((X2(k) = 0.0) \text{ and } (FF(k) = 0.0) \text{ and } (\text{BetaP}(k) < 0.5)) ;$$

PARAMETER

ZL(k) fator de compressibilidade do liquido;

$$\text{ZL}(k) = \min(Z1(k), Z2(k), Z3(k)) \text{ if } (X2(k) \neq 0.0) ;$$

$$\text{ZL}(k) = Z1(k) \text{ if } ((X2(k) = 0.0) \text{ and } (FF(k) = 0.0) \text{ and } (\text{BetaP}(k) < 0.5)) ;$$

PARAMETER

GphiL(i,k) logaritmo de phi na fase liquida k ;

GphiL(i,k)\$(LL(k) eq 1.0) = ZL(k) - 1 - log(ZL(k)-B1(k))

+(A1(k)*B1(k)+2*B1(k)*aux5(i,k)

-2*A1(k)*aux6(i,k))*(log(ZL(k)/(ZL(k)+B1(k))))/(B1(k)*B1(k))

+ 2*(aux6(i,k)-B1(k))*((1/(ZL(k)-B1(k)))-(A1(k)/(B1(k)*(ZL(k)+B1(k))))) ;

PARAMETER

phiL(i,k) coeficiente de fugacidade do liquido do componente i em k;

phiL(i,k)\$(LL(k) eq 1.0) = exp(GphiL(i,k)) ;

phiL(i,k)\$(LL(k) eq 0.0) = 1.0E+30 ;

*

* Cálculo do coeficiente de fugacidade do vapor.

* O volume do gas será o maior Z, quando há 3 raízes reais.

*

PARAMETER

VV(k) parametro auxiliar para identificar se a fase pode ser vapor ;

VV(k)\$(X2(k) ne 0.0) = 1.0 ;

VV(k)\$((X2(k) eq 0.0) and (FF(k) eq 0.0) and (BetaP(k) ge 0.5)) = 1.0 ;

PARAMETER

ZV(k) fator de compressibilidade do gás;

ZV(k)\$(X2(k) ne 0.0)= max (Z1(k), Z2(k), Z3(k)) ;

$$ZV(k) \$ (X2(k) \text{ eq } 0.0) \text{ and } (FF(k) \text{ eq } 0.0) \text{ and } (BetaP(k) \geq 0.5) = Z1(k) ;$$

PARAMETER

GphiV(i,k) logaritmo de phi na fase vapor k ;

$$\begin{aligned} GphiV(i,k) \$ (VV(k) \text{ eq } 1.0) = & ZV(k) - 1 - \log(ZV(k) - B1(k)) \\ & + (A1(k) * B1(k) + 2 * B1(k) * aux5(i,k) \\ & - 2 * A1(k) * aux6(i,k)) * (\log(ZV(k) / (ZV(k) + B1(k))) / (B1(k) * B1(k)) \\ & + 2 * (aux6(i,k) - B1(k)) * ((1 / (ZV(k) - B1(k))) - (A1(k) / (B1(k) * (ZV(k) + B1(k))))) ; \end{aligned}$$

PARAMETER

phiV(i,k) coeficiente de fugacidade do vapor do componente i em k;

$$phiV(i,k) \$ (VV(k) \text{ eq } 1.0) = \exp(GphiV(i,k)) ;$$

$$phiV(i,k) \$ (VV(k) \text{ eq } 0.0) = 1.0E+30 ;$$

*

* Calculo do coeficiente de fugacidade do fluido (acima do ponto critico)

* O volume do fluido será o Z, quando há somente 1 raiz real.

*

PARAMETER

ZF(k) fator de compressibilidade do fluido;

$$ZF(k) \$ (X2(k) \text{ eq } 0.0) \text{ and } (FF(k) \text{ eq } 1.0) = Z1(k) ;$$

PARAMETER

GphiF(i,k) logaritmo de phi na fase fluida k ;

$$\begin{aligned}
G_{\text{phiF}(i,k)} & \$(X2(k) \text{ eq } 0.0) \text{ and } (FF(k) \text{ eq } 1.0)) = ZF(k) - 1 - \log(ZF(k)-B1(k)) \\
& +(A1(k)*B1(k)+2*B1(k)*aux5(i,k) \\
& -2*A1(k)*aux6(i,k))*(\log(ZF(k)/(ZF(k)+B1(k))))/(B1(k)*B1(k)) \\
& + 2*(aux6(i,k)-B1(k))*((1/(ZF(k)-B1(k)))-(A1(k)/(B1(k)*(ZF(k)+B1(k))))) ;
\end{aligned}$$

PARAMETER

$\text{phiF}(i,k)$ coeficiente de fugacidade do fluido do componente i em k;

$\text{phiF}(i,k) \$(X2(k) \text{ eq } 0.0) \text{ and } (FF(k) \text{ eq } 1.0)) = \exp(G_{\text{phiF}(i,k)})$;

$\text{phiF}(i,k) \$(X2(k) \text{ ne } 0.0) \text{ or } (FF(k) \text{ eq } 0.0)) = 1.0\text{E}+30$;

OPTION LP = CPLEX ;

OPTION SOLPRINT = OFF ;

OPTION LIMCOL = 0 ;

OPTION LIMROW = 0 ;

OPTION DECIMALS = 8 ;

7) Arquivo da discretização da fração molar para sistemas binários:

* o valor de k deve ser calculado com $n=1/\text{delta}$ e $k=(n+1)*(n+2)/2$

k ponto nodal $/1*1001/$;

SCALAR

delta $/0.001/$;

PARAMETER

li(k) parametro auxiliar ;

$li(k) = \text{floor}((\text{sqrt}(8*\text{ord}(k)+1)-1)/2)$;

PARAMETER

ls(k) parametro auxiliar ;

$ls(k) = \text{ceil}((\text{sqrt}(8*\text{ord}(k)+1)-1)/2)$;

PARAMETER

q(k) parametro auxiliar ;

$q(k) = (ls(k)*(ls(k)+1)/2) - \text{ord}(k)$;

PARAMETER

x(i,k) fracao molar de etano na fase liquida ;

$x(\text{'methanol'},k) = 1.000 - \text{delta}*(\text{ord}(k)-1)$;

$x(\text{'methylolate'},k) = \text{delta}*(\text{ord}(k)-1)$;

PARAMETER

$y(i,k)$ fracao molar de etano na fase gasosa ;

$y(\text{'methanol'},k) = 1.000 - \text{delta} * (\text{ord}(k) - 1)$;

$y(\text{' methyloleate '},k) = \text{delta} * (\text{ord}(k) - 1)$;

PARAMETER

$z(i,k)$ fracao molar de etano na fase fluida ;

$z(\text{'methanol'},k) = 1.000 - \text{delta} * (\text{ord}(k) - 1)$;

$z(\text{' methyloleate '},k) = \text{delta} * (\text{ord}(k) - 1)$;

8) Arquivo da discretização da fração molar para sistemas ternários:

SETS

* o valor de k deve ser calculado com $n=1/\text{delta}$ e $k=(n+1)*(n+2)/2$

k ponto nodal /1*125751/ ;

SCALAR

delta / 0.002 / ;

PARAMETER

li(k) parametro auxiliar ;

li(k) = floor((sqrt(8*ord(k)+1)-1)/2) ;

PARAMETER

ls(k) parametro auxiliar ;

ls(k) = ceil((sqrt(8*ord(k)+1)-1)/2) ;

PARAMETER

q(k) parametro auxiliar ;

q(k) = (ls(k)*(ls(k)+1)/2) - ord(k) ;

PARAMETER

x(i,k) fracao molar de i na fase liquido ;

x('methylolate',k) = 1.000 - delta*(ls(k)-1) ;

x('methanol',k) = delta*q(k) ;

$$x(\text{'glycerol'},k) = \text{delta}*(ls(k)-1-q(k)) ;$$

PARAMETER

$y(i,k)$ fracao molar de i na fase vapor ;

$$y(\text{'methylolate'},k) = 1.000 - \text{delta}*(ls(k)-1) ;$$

$$y(\text{'methanol'},k) = \text{delta}*q(k) ;$$

$$y(\text{'glycerol'},k) = \text{delta}*(ls(k)-1-q(k)) ;$$

PARAMETER

$z(i,k)$ fracao molar de i na fase fluido ;

$$z(\text{'methylolate'},k) = 1.000 - \text{delta}*(ls(k)-1) ;$$

$$z(\text{'methanol'},k) = \text{delta}*q(k) ;$$

$$z(\text{'glycerol'},k) = \text{delta}*(ls(k)-1-q(k)) ;$$

9) Arquivo da discretização da fração molar para sistemas quaternários:

SETS

* o valor de k maximo deve ser calculado por: $k=n*(n+1)*(n+2)/6$

k ponto nodal /1*23426/ ;

PARAMETER

n numero de camadas ;

n = 51 ;

* o valor de delta deve ser calculado por: $\delta=1/(n-1)$

SCALAR

delta / 0.02 / ;

PARAMETER

au1(k) parametro auxiliar ;

au1(k) = sqrt(26244*ord(k)*ord(k)-108) ;

PARAMETER

ro1(k) parametro auxiliar ;

ro1(k) = -exp(log(abs((-162*ord(k)+au1(k))/2))/3) ;

PARAMETER

ro2(k) parametro auxiliar ;

$$\text{ro2}(k) = -\exp(\log(\text{abs}((-162*\text{ord}(k)-\text{au1}(k))/2))/3) ;$$

PARAMETER

ro(k) parametro auxiliar ;

$$\text{ro}(k) = -(3+\text{ro1}(k)+\text{ro2}(k))/3;$$

PARAMETER

p1(k) parametro auxiliar ;

$$\text{p1}(k) = \text{ceil}(\text{ro}(k)-1.0\text{E-}8) ;$$

PARAMETER

r7(k) parametro auxiliar ;

$$\text{r7}(k) = \text{ord}(k) - (\text{p1}(k)-1)*\text{p1}(k)*(\text{p1}(k)+1)/6 ;$$

PARAMETER

au2(k) parametro auxiliar ;

$$\text{au2}(k) = (\text{sqrt}(8*\text{r7}(k)+1)-1)/2 ;$$

PARAMETER

p2(k) parametro auxiliar ;

$$\text{p2}(k) = \text{ceil}(\text{au2}(k)) ;$$

PARAMETER

p3(k) parametro auxiliar ;

$$p3(k) = r7(k) - (p2(k) - 1) * p2(k) / 2 ;$$

PARAMETER

$x(i,k)$ fracao molar de i na fase liquido ;

$$x('methylolate',k) = \text{delta} * (n - p1(k)) ;$$

$$x('methanol',k) = \text{delta} * (p1(k) - p2(k)) ;$$

$$x('glycerol',k) = \text{delta} * (p2(k) - p3(k)) ;$$

$$x('hexane',k) = \text{delta} * (p3(k) - 1) ;$$

10) Programa principal para sistemas para cálculo do equilíbrio termodinâmico e químico (Modelo 1):

*

- * Este programa calcula equilibrio quimico e de fases
- * combinados atraves da minimizacao da energia livre
- * de Gibbs, sujeita a restricoes de balancos de moles
- * por especies atomica e restricoes de nao-negatividade.
- *

\$include cub_SRK

\$OFFLISTING

\$include dados_formacao_MethylOleate_Glycerol_Methanol_Hexane

\$include Cp_MethylOleate_Glycerol_Methanol_Hexane

set

ww matriz /Xmethyloleate,Xmethanol,Xglycerol,Xhexane,Z1,Z2,Z3,Zcm,BetaP,FF/

gg matriz /phiL,phiV,phiF/;

PARAMETER

aux1 variavel auxiliar 1 para Go ;

$$\text{aux1} = T \cdot \log(T/298.15) ;$$

PARAMETER

aux2 variavel auxiliar 2 para Go ;

$$\text{aux2} = T - 298.15 ;$$

PARAMETER

aux3 variavel auxiliar 3 para Go ;

$$\text{aux3} = T + 2 \cdot 298.15 ;$$

PARAMETER

aux4 variavel auxiliar 4 para Go ;

$$\text{aux4} = T \cdot \text{aux3} + 3 \cdot 298.15 \cdot 298.15 ;$$

PARAMETER

Go(i) energia livre de Gibbs molar de referencia (cal\gmol) ;

$$\text{Go}(i) = \text{Gf}(i) \cdot (T/298.15) + \text{Hf}(i) \cdot (1 - T/298.15)$$

$$- \text{CPA}(i) \cdot (\text{aux1} - \text{aux2})$$

$$- \text{CPB}(i) \cdot (\text{aux2} \cdot \text{aux2}) / 2$$

$$- \text{CPC}(i) \cdot (\text{aux3} \cdot \text{aux2} \cdot \text{aux2}) / 6$$

$$- \text{CPD}(i) \cdot (\text{aux4} \cdot \text{aux2} \cdot \text{aux2}) / 12 ;$$

PARAMETER

Gp variavel auxiliar na energia livre de Gibbs ;

$$Gp = R \cdot T \cdot \log(P/1.013) ;$$

PARAMETER

px(i,k) variavel auxiliar para componente i na fase liquido k ;

$$px(i,k) \$ (x(i,k) \neq 0.0) = R \cdot T \cdot x(i,k) \cdot \log(\text{abs}(x(i,k))) ;$$

PARAMETER

py(i,k) variavel auxiliar para componente i na fase vapor k ;

$$py(i,k) \$ (x(i,k) \neq 0.0) = R \cdot T \cdot x(i,k) \cdot \log(\text{abs}(x(i,k))) ;$$

PARAMETER

pz(i,k) variavel auxiliar para componente i na fase fluido k ;

$$pz(i,k) \$ (x(i,k) \neq 0.0) = R \cdot T \cdot x(i,k) \cdot \log(\text{abs}(x(i,k))) ;$$

*PARAMETER

* dl(k) densidade na fase liquido k (gmol\cm3);

$$* \quad dl(k) = (1/VT_L(k)) \$ (VT_L(k) > 0.0);$$

*PARAMETER

* dv(k) densidade na fase vapor k (gmol\cm3);

$$* \quad dv(k) = (1/VT_V(k)) \$ (VT_V(k) > 0.0);$$

*PARAMETER

- * $df(k)$ densidade na fase fluido k (gmol/cm^3);
- * $df(k) = (1/VT_F(k)) \$(VT_F(k) > 0.0)$;

VARIABLES

- $nl(i)$ numero de mols de i na fase liquido
- $nv(i)$ numero de mols de i na fase vapor
- $nf(i)$ numero de mols de i na fase fluido
- $nlt(k)$ numero de mols na fase liquido k
- $nvt(k)$ numero de mols na fase vapor k
- $nft(k)$ numero de mols na fase fluido k
- $nlk(i,k)$ numero de mols de i na fase liquido para cada k
- $nvk(i,k)$ numero de mols de i na fase vapor para cada k
- $nfk(i,k)$ numero de mols de i na fase fluido para cada k
- qsi grau de avanco
- G energia livre de Gibbs total ;

POSITIVE VARIABLE $nl, nv, nf, nlt, nvt, nft, nlk, nvk, nfk$;

EQUATIONS

- $bnl(i)$ numero de mols do componente i na fase liquido
- $bnv(i)$ numero de mols do componente i na fase vapor
- $bnf(i)$ numero de mols do componente i na fase fluido
- $bc(i)$ balanço de mols do componente i
- $anlk(i,k)$ numero de mols do componente i na fase liquido para cada k

anvk(i,k) numero de mols do componente i na fase vapor para cada k

anfk(i,k) numero de mols do componente i na fase fluido para cada k

gibbs energia livre de Gibbs total (cal/gmol);

$$\text{bnl(i) .. nl(i) =e= sum(k,x(i,k)*nlt(k)) ;}$$

$$\text{bnv(i) .. nv(i) =e= sum(k,x(i,k)*nvt(k)) ;}$$

$$\text{bnf(i) .. nf(i) =e= sum(k,x(i,k)*nft(k)) ;}$$

$$\text{bc(i) .. nl(i) + nv(i) + nf(i) - ce(i)*qsi =e= ni(i) ;}$$

$$\text{anlk(i,k) .. nlk(i,k) =e= (x(i,k)*nlt(k)) ;}$$

$$\text{anvk(i,k) .. nvk(i,k) =e= (x(i,k)*nvt(k)) ;}$$

$$\text{anfk(i,k) .. nfk(i,k) =e= (x(i,k)*nft(k));}$$

$$\begin{aligned} \text{gibbs .. } G = & \text{e= sum(i,nl(i)*(Go(i)+Gp)) + sum(i,nv(i)*(Go(i)+Gp))} \\ & + \text{sum(i,nf(i)*(Go(i)+Gp)) + sum(i,sum(k,px(i,k)*nlt(k))) + sum(i,sum(k,py(i,k)*nvt(k)))} \\ & + \text{sum(i,sum(k,pz(i,k)*nft(k))) + sum(i,sum(k,R*T*(x(i,k)*nlt(k))*log(phiL(i,k))))} \\ & + \text{sum(i,sum(k,R*T*(x(i,k)*nvt(k))*log(phiV(i,k))))} \\ & + \text{sum(i,sum(k,R*T*(x(i,k)*nft(k))*log(phiF(i,k)))) ;} \end{aligned}$$

```

MODEL HC /ALL/ ;

OPTION LP = CPLEX ;

OPTION SOLPRINT = OFF ;

OPTION LIMCOL = 0 ;

OPTION LIMROW = 0 ;

OPTION DECIMALS = 8 ;

OPTION RESLIM = 1000000.00 ;

OPTION ITERLIM = 1000000.00 ;

SOLVE HC USING LP MINIMIZING G ;

```

```

PARAMETER

```

```

    xx1(i,k) variavel auxiliar x1 ;

    xx1(i,k)$(nlk.l(i,k) ne 0.0) = x(i,k) ;

```

```

*PARAMETER

```

```

*    yy1(i,k) variavel auxiliar x1 ;

*    yy1(i,k)$(nvk.l(i,k) ne 0.0) = y(i,k) ;

```

```

*PARAMETER

```

```

*    zz1(i,k) variavel auxiliar x1 ;

*    zz1(i,k)$(nfk.l(i,k) ne 0.0) = z(i,k) ;

```

```

*parameter N(k,ww) ;

```

```

*N(k,'Xmethyloleate')=x('methyloleate',k);

```

```

*N(k,'Xmethanol')=x('methanol',k);

```

*N(k,'Xglycerol')=x('glycerol',k);

*N(k,'Xhexane')=x('hexane',k);

*N(k,'Z1')=Z1(k);

*N(k,'Z2')=Z2(k);

*N(k,'Z3')=Z3(k);

*N(k,'Zcm')=Zcm(k);

*N(k,'BetaP')=BetaP(k);

*N(k,'FF')=FF(k);

*PARAMETER M(i,k,ww);

*M(i,k,'phiL')=phiL(i,k);

*M(i,k,'phiV')=phiV(i,k);

*M(i,k,'phiF')=phiF(i,k);

DISPLAY nlt.l, nvt.l, nft.l, nl.l, nv.l, nf.l ;

display nlk.l, nvk.l, nfk.l ;

*display dl.l, dv.l, df.l ;

*display N ;

*display x;

display xx1;

*display A1,B1;

*display ZL;

*display phiL, phiV, phiF ;

*display VmL, VmV, VmF ;

*display aux5L, aux6L, aux7L, aux8L ;

*display a ;

*display Tcm;

*display Pcm;

*display Fcm;

*display LL;

11) Programa principal para sistemas para cálculo do equilíbrio termodinâmico e químico (Modelo2):

*

- * Este programa calcula equilibrio quimico e de fases
- * combinados atraves da minimizacao da energia livre
- * de Gibbs, sujeita a restricoes de balancos de moles
- * por especies atomica e restricoes de nao-negatividade.

*

\$include cub_SRK

\$OFFLISTING

\$include dados_formacao_MethylOleate_Glycerol_Methanol_Hexane

\$include Cp_MethylOleate_Glycerol_Methanol_Hexane

set

cc matriz /Xmethyloleate,Xmethanol,Xglycerol,Xhexane,Z1,Z2,Z3,Zcm,BetaP,FF/

ww matriz /phiL,phiV,phiF/;

PARAMETER

aux1 variavel auxiliar 1 para Go ;

aux1 = $T \cdot \log(T/298.15)$;

PARAMETER

aux2 variavel auxiliar 2 para Go ;

$$\text{aux2} = T - 298.15 ;$$

PARAMETER

aux3 variavel auxiliar 3 para Go ;

$$\text{aux3} = T + 2 * 298.15 ;$$

PARAMETER

aux4 variavel auxiliar 4 para Go ;

$$\text{aux4} = T * \text{aux3} + 3 * 298.15 * 298.15 ;$$

PARAMETER

Go(i) energia livre de Gibbs molar de referencia (cal\gmol) ;

$$\text{Go}(i) = \text{Gf}(i) * (T / 298.15) + \text{Hf}(i) * (1 - T / 298.15)$$

$$- \text{CPA}(i) * (\text{aux1} - \text{aux2})$$

$$- \text{CPB}(i) * (\text{aux2} * \text{aux2}) / 2$$

$$- \text{CPC}(i) * (\text{aux3} * \text{aux2} * \text{aux2}) / 6$$

$$- \text{CPD}(i) * (\text{aux4} * \text{aux2} * \text{aux2}) / 12 ;$$

PARAMETER

Gp variavel auxiliar na energia livre de Gibbs ;

$$\text{Gp} = R * T * \log(P / 1.013) ;$$

PARAMETER

$px(i,k)$ variavel auxiliar para componente i na fase liquido k ;

$$* \quad px(i,k) \$(x(i,k) \neq 0.0) = R * T * x(i,k) * \log(x(i,k)) ;$$

$$px(i,k) \$(x(i,k) \neq 0.0) = R * T * \log(abs(x(i,k))) ;$$

VARIABLES

$nl(i)$ numero de mols de i na fase liquido

$nv(i)$ numero de mols de i na fase vapor

$nf(i)$ numero de mols de i na fase fluido

$nlt(k)$ numero de mols na fase liquido k

$nvt(k)$ numero de mols na fase vapor k

$nft(k)$ numero de mols na fase fluido k

$nlk(i,k)$ numero de mols de i na fase liquido para cada k

$nvk(i,k)$ numero de mols de i na fase vapor para cada k

$nfk(i,k)$ numero de mols de i na fase fluido para cada k

G energia livre de Gibbs total ;

POSITIVE VARIABLE $nlk, nvk, nfk, nlt, nvt, nft, nl, nv, nf$;

EQUATIONS

$anlki(i,k)$ numero de mols do componente i na fase liquido para cada k

$anvks(i,k)$ numero de mols do componente i na fase vapor para cada k

$anvki(i,k)$ numero de mols do componente i na fase vapor para cada k

$anfks(i,k)$ numero de mols do componente i na fase fluido para cada k

$\text{anfki}(i,k)$ numero de mols do componente i na fase fluido para cada k
 $\text{bfl}(k)$ balanco de mols da fase liquido k
 $\text{bfv}(k)$ balanco de mols da fase vapor k
 $\text{bff}(k)$ balanco de mols da fase fluido k
 $\text{bnl}(i)$ numero de mols do componente i na fase liquido
 $\text{bnv}(i)$ numero de mols do componente i na fase vapor
 $\text{bnf}(i)$ numero de mols do componente i na fase fluido
 $\text{bc}(i)$ balanco de mols do componente i
 $\text{anlks}(i,k)$ numero de mols do componente i na fase liquido para cada k
 gibbs energia livre de Gibbs total (cal/gmol);

$\text{anlks}(i,k) \dots \text{nlk}(i,k) = l = (x(i,k) + \text{delta}/2) * \text{nlt}(k) ;$
 $\text{anlki}(i,k) \dots \text{nlk}(i,k) = g = (x(i,k) - \text{delta}/2) * \text{nlt}(k) ;$
 $\text{anvks}(i,k) \dots \text{nvk}(i,k) = l = (x(i,k) + \text{delta}/2) * \text{nvt}(k) ;$
 $\text{anvki}(i,k) \dots \text{nvk}(i,k) = g = (x(i,k) - \text{delta}/2) * \text{nvt}(k) ;$
 $\text{anfks}(i,k) \dots \text{nfk}(i,k) = l = (x(i,k) + \text{delta}/2) * \text{nft}(k) ;$
 $\text{anfki}(i,k) \dots \text{nfk}(i,k) = g = (x(i,k) - \text{delta}/2) * \text{nft}(k) ;$
 $\text{bfl}(k) \dots \text{nlt}(k) = e = \text{sum}(i, \text{nlk}(i,k)) ;$
 $\text{bfv}(k) \dots \text{nvt}(k) = e = \text{sum}(i, \text{nvk}(i,k)) ;$
 $\text{bff}(k) \dots \text{nft}(k) = e = \text{sum}(i, \text{nfk}(i,k)) ;$
 $\text{bnl}(i) \dots \text{nl}(i) = e = \text{sum}(k, \text{nlk}(i,k)) ;$
 $\text{bnv}(i) \dots \text{nv}(i) = e = \text{sum}(k, \text{nvk}(i,k)) ;$
 $\text{bnf}(i) \dots \text{nf}(i) = e = \text{sum}(k, \text{nfk}(i,k)) ;$
 $\text{bc}(i) \dots \text{nl}(i) + \text{nv}(i) + \text{nf}(i) = e = \text{ni}(i) ;$

```

gibbs ..      G =e= sum(i,nl(i)*(Go(i)+Gp)) + sum(i,nv(i)*(Go(i)+Gp))
               + sum(i,nf(i)*(Go(i)+Gp))
               + sum(i,sum(k,nlk(i,k)*px(i,k)))
               + sum(i,sum(k,nvk(i,k)*px(i,k)))
               + sum(i,sum(k,nfk(i,k)*px(i,k)))
               + sum(i,sum(k,R*T*nlk(i,k)*log(phiL(i,k))))
               + sum(i,sum(k,R*T*nvk(i,k)*log(phiV(i,k))))
               + sum(i,sum(k,R*T*nfk(i,k)*log(phiF(i,k)))) ;

```

```

MODEL HC /ALL/ ;
OPTION LP = CPLEX ;
OPTION SOLPRINT = OFF ;
OPTION LIMCOL = 0 ;
OPTION LIMROW = 0 ;
OPTION DECIMALS = 8 ;
OPTION RESLIM = 1000000.00 ;
OPTION ITERLIM = 1000000.00 ;
SOLVE HC USING LP MINIMIZING G ;

```

```

*PARAMETER N(k,cc) ;
*N(k,'Xmethyleate')=x('methyleate',k);
*N(k,'Xmethanol')=x('methanol',k);
*N(k,'Xglycerol')=x('glycerol',k);
*N(k,'Xhexane')=x('hexane',k);

```

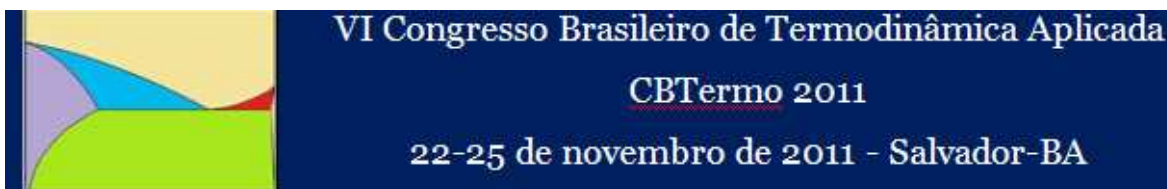
```
DISPLAY nlt.l, nvt.l, nft.l, nl.l, nv.l, nf.l ;
```

```
display nlk.l, nvk.l, nfk.l ;
```

```
*display N ;
```

APÊNDICE 7

A seguir é apresentado o artigo decorrente deste trabalho e publicado no VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (CBTermo 2011).



MODELING VAPOR-LIQUID AND LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM OF BINARY, TERNARY AND QUATERNARY SYSTEMS INVOLVED IN BIODIESEL PRODUCTION, USING LINEAR PROGRAMMING

Larissa. P. Cunico, Reginado Guirardello

School of Chemical Engineering, University of Campinas, Av. Albert Einstein 500,
13083-852, Campinas-SP, Brazil

The worldwide energy demand increases every year. This demand will reach levels that cannot be supplied by current conventional fossil fuel resources. In this context, biofuels arise as a growing primary source of energy, raising research opportunities and encouraging technology development. An important technical issue related to biofuels development is the phase equilibrium among their components. This work investigates the vapor-liquid equilibrium (VLE) and liquid-liquid equilibrium (LLE) of binary, ternary and quaternary systems composed by vegetable oil, alcohol, glycerol and ester, involved in biodiesel production. The Gibbs energy minimization was used to calculate the amount of each phase present in a particular condition of pressure and temperature, as well as the composition of each phase predicted. The Soave-Redlich-Kwong (SRK) equation of state with van der Waals mixing rule, with two adjustable parameters (vdW-2) was employed. The GAMS[®] 23.2.1 (General Algebraic Model System) in combination with the solver CPLEX was used to tackle the large and complex mathematical models. The minimization of the Gibbs energy was done using a discretized procedure, so that the problem could be solved as a linear programming approach. The experimental data were correlated quite well by the Soave-Redlich-Kwong (SRK) equation of state, with absolute medium deviations and computational time for binary, ternary and quaternary systems of: 0.829% and 0.17s, 1.387% and 27s and 1.304% and 6s, respectively.

Keywords: biodiesel, phase equilibrium, Gibbs energy minimization, linear programming, Soave-Redlich-Kwong

Introduction

Biodiesel can be obtained from vegetable oils, animal fats and greases. Oils and fats are mainly formed by molecules of triacylglycerols (TAGs), diacylglycerols (DAGs), monoacylglycerols (MAGS) and free fatty acids (FFA). This biofuel can be produced by transesterification of triacylglycerols (TAGS) and by the esterification of free fatty acids (FFA). This work studies the transesterification reaction that is the reaction of triglyceride with alcohol, to obtain esters of fatty acids, resulting in glycerol as a byproduct. The main advantages of biodiesel are: it is biodegradable and non-toxic; it contributes to the reduction of greenhouse gases, emissions of particulate matter and acid rain. The consumption of carbon dioxide (CO_2) is also considerable by oleaginous plants used in the production of biodiesel. The reduction of greenhouse gas emissions allows the use of carbon credits in order to meet the Kyoto Protocol and Clean Development. Other advantage is that diesel engines require that the fuel has lubricating properties, which makes biodiesel a good substitute, prolonging the life of engines. Pure biodiesel (B100) is equivalent to around 90% of the income of the diesel, but does not affect either the torque or engine power (Lotero et al., 2005). The growing interest in viable production of biofuels has been the encouragement of technical studies that provide technology products accessible to small and large scale, which can have a great spread based on the characteristics of each agricultural region of the country (Silva, 2007). The calculation of phase equilibrium and chemical equilibrium is of great importance to calculate the number of phases and their compositions in the mixtures. This knowledge also becomes necessary in the separation process. When a system is in equilibrium, the Gibbs energy has a global minimum. This minimization is done through a mathematical model that uses linear programming and commercial software called GAMS[®]. This software can be used to formulate and solve optimization problems. The proposed methodology allows the use of different thermodynamic models. The phi-phi approach was chosen for simplicity and do not need to estimate coefficients and to be predictive, i.e., can extend the calculations beyond the range of temperature and pressure present in the experimental work. The main objective of this work is to represent vapor-liquid equilibrium (VLE), liquid-liquid equilibrium (LLE) and vapor-liquid-liquid equilibrium (VLLE) between the components present in biodiesel production, either in binary systems, ternary and quaternary, using this methodology of Gibbs energy minimization.

Thermodynamic Fundamentals

By minimizing the Gibbs energy, it is possible to know the number of phases present in the system and the composition of these phases. According to the Second Law of Thermodynamics, for closed systems, in temperature and pressure constant, the total

Gibbs energy must decrease during irreversible processes. It is when balance is achieved and this value reaches its minimum (Smith et al. 2007):

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (1)$$

The calculation of the phases equilibrium, using the minimization of Gibbs energy, in a multiphase and multicomponent system and for constant temperatures and pressures use the equation:

$$G = \sum_{K=1}^{NC} \sum_{i=1}^{NP} n_i^k \mu_i^k \quad (2)$$

Where n_i^k is the number of moles of each component i at each phase k , NC is the number of components and NP is the number of phases.

The equation (2) can be rewritten in terms of fugacity:

$$G = \sum_{K=1}^{NC} \sum_{i=1}^{NP} n_i^k \left[\mu_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^o} \right] \quad (3)$$

The fugacity for liquid and vapor can be calculated using the following equations:

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (5)$$

$$\hat{f}_i^L = y_i \hat{\phi}_i^L P \quad (4)$$

The equation of state used for calculate the fugacity coefficient is the SRK (Soave, 1972):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\alpha(T)}{V(V+b)} \quad (6)$$

Here P is the pressure, V the molar volume, T the temperature, $\alpha(T)$ the temperature-dependent attractive parameter, b the co-volume and R the ideal gas constant.

For mixtures, cubic equations of state like SRK are widely applied utilizing the van der Waals2-parameter (vdW-2) mixing rules, as can be seen below:

$$a(i, j) = (1 - k_{ij}) [a(i, i)a(j, j)]^{1/2} \quad (7) \quad b(i, j) = (1 - l_{ij}) [b(i, i)b(j, j)]^{1/2} \quad (8)$$

$$a_m = \sum_i \sum_j x(i)x(j)a(i, j) \quad (9) \quad b_m = \sum_i \sum_j x(i)x(j)b(i, j) \quad (10)$$

Where $a(i, j) = a(j, i)$, $b(i, j) = b(j, i)$ and k_{ij} and l_{ij} are adjustable parameters.

For binary mixtures where the components belong to a given class (hydrocarbons, noble gases, non-condensable gases or perhalogenados) k_{ij} can be estimated with accuracy by:

$$k_{ij} = 1 - \frac{8(V_{ci}V_{cj})^{1/2}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (11)$$

In many cases, the gain in accuracy is small and this parameter is close to zero without significant damage to the results (Michelsen, 1986).

And the chemical potential for each component i can also be defined by the following relationship:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right)_P = - \frac{H_i}{T^2} \quad (12)$$

$$\frac{\partial H_i}{\partial T} = Cp_i \quad (13)$$

To minimize the Gibbs energy, restrictions on mass balance results to not turn negative the number of moles should be considered:

$$n_i^k \geq 0, \text{ for } i = 1, 2, \dots, NC \text{ and } k = 1, 2, \dots, NP \quad (14)$$

For components that do not react, the sum of the number of moles in each phase must be equal the sum of the initial number of moles, as follows:

$$\sum_{k=1}^{NP} n_i^k = n_i^o \text{ for } i = 1, 2, \dots, NC \quad (15)$$

Model Formulation

The problem is formulated as a linear programming model as seen in Rossi et al., (2009). The definition of the network grid of the molar fraction is also of great importance in this model. This grid contains values that may exist in equilibrium. The size of the grid depends on the number of system components i . For two and three components, they are defined by the vectors (z_1^k, z_2^k) and (z_1^k, z_2^k, z_3^k) , respectively, for each phase k .

Each interval $0 \leq z_1^k \leq 1$ is divided into N intervals of equal length δ , as seen below:

$$\delta = \frac{1}{N} \quad (16)$$

Since the sum of the mole fractions must equal 1, the total number of points generated by this procedure, M , for two and three components are:

$$M = \frac{(N+1)(N+2)}{2} \quad (17)$$

And the mole fraction for each point is given by:

$$z_1^k = 1 - \delta \cdot (p-1), \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (18)$$

$$z_2^k = \delta \cdot \left[\frac{p(p+1)}{2} - k \right], \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (19)$$

$$z_3^k = \delta \cdot \left[k - 1 - \frac{p(p+1)}{2} \right], \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (20)$$

where:

$$p = \text{floor} \left[\frac{\sqrt{8k-7}-1}{2} \right] + 1, k = 1, 2, \dots, M \quad (21)$$

Or:

$$p = \text{ceil} \left[\frac{\sqrt{8k+1}-1}{2} \right] + 1, k = 1, 2, \dots, M \quad (22)$$

Floor and Ceil are two mathematical functions used to round a real number to the nearest integer, bottom and up, respectively. For two components, only equations (21) and (22) are used. For systems with four components, the mole fraction for each point is given by:

$$z_1^k = \delta.(n - p1(k)), k = 1, 2, \dots, M \quad (23)$$

$$z_2^k = \delta.(p1(k) - p2(k)), k = 1, 2, \dots, M \quad (24)$$

$$z_3^k = \delta.(p2(k) - p3(k)), k = 1, 2, \dots, M \quad (25)$$

$$z_4^k = \delta.(p3(k) - 1), k = 1, 2, \dots, M \quad (26)$$

where:

$$p1(k) = \text{ceil} \rho(k), k = 1, 2, \dots, M \quad (27)$$

$$p2(k) = \text{ceil} \alpha 2(k), k = 1, 2, \dots, M \quad (28)$$

$$p3(k) = r7(k) - (p2(k) - 1) \left(\frac{p2(k)}{2} \right), k = 1, 2, \dots, M \quad (29)$$

$$\rho(k) = -\frac{3 + \rho1(k) + \rho2(k)}{3}, k = 1, 2, \dots, M \quad (30)$$

$$\rho1(k) = -\sqrt[3]{\left| \frac{-162k + \alpha1(k)}{2} \right|} \quad (31)$$

$$\rho 2(k) = -3 \sqrt[3]{\left| \frac{-162k - \alpha 1(k)}{2} \right|} \quad (32)$$

$$\alpha 1(k) = \sqrt{26244k^2 - 108} \quad (33)$$

$$\alpha 2(k) = \frac{\sqrt{8r7(k) + 1} - 1}{2} \quad (34)$$

$$r7(k) = k - \frac{(p1(k) - 1)p1(k)(p1(k) + 1)}{6}$$

(15035)

Results and discussion

Not all physical properties of fatty acids, esters, oils and biodiesel are available in the literature. However, it is possible to use methods such as group contribution methods to estimate these properties. The methods used are: the method of Fedors (1982) for Critical Temperature (T_c), the method of Marrero & Gani (2001) for Critical Pressure (P_c), Critical Volume (V_c), Entalpy of Formation ($\Delta_f H$) and Gibbs of Formation ($\Delta_f G$), the method of Han & Peng (1993) for Acentric Factor (ω) and the method of Reid (1987) for Ideal Gas Heat Capacity (cp^0). The thermodynamic data that are present in the literature were obtained from DIADEM (2000) and NIST (2010).

For representing the experimental data using the proposed model with different components present in equilibrium for biodiesel production, the results were compared with the literature, using as objective function the equation shown below:

$$\Delta x = 100 \sqrt{\sum_k^{NP} \sum_i^{NC} \left[\frac{(x_{ik}^{lit} - x_{ik}^{work})^2}{NP \cdot NC} \right]} \quad (36)$$

where x_{ik}^{lit} refers to the value of the molar fraction found in the literature and x_{ik}^{work} this work.

The absolute average percentage deviation between calculated and experimental data and the computational time for each system can be seen in Table 1:

Table 1: Absolute average percentage deviation between calculated and experimental data and the computational time for each system

	System	Equal- brium	Absolute Average Deviation AAD %	Computa- tional Time (s)	Reference
binary	triolein - methanol	VLE	0.690	0.1760	Glisic et al. (2007)
	methanol - glycerol	VLE	0.886	0.1808	Soujanya et al. (2010)
	methanol – methyl oleate	VLE	0.520	0.1556	Fang et al. (2008)
	methanol – methyl laurate	LVE	1.220	0.1817	Shimoyama et al. (2007)
ternary	methyl oleate - methanol-glycerol	LLE	1.505	25.135	Andreatta et al. (2008)
		VLLE	0.488	25.719	
	methyl laureate - methanol - glycerol	LLE	2.165	29.652	Lee et al. (2010)
quaternary	methyl oleate -metanol-glycerol - water	LLE	1.203	6.234	Felice et al. (2008)
	methyl oleate -metanol-glycerol - hexane	LLE	1.405	6.682	Tizvar et al. (2008)

Binary system

The data representation of mole fraction of the liquid phase (x) of VLE for different systems using the proposed model, the SRK-EoS and interaction parameter k_{ij} is shown in Figure 1 below:

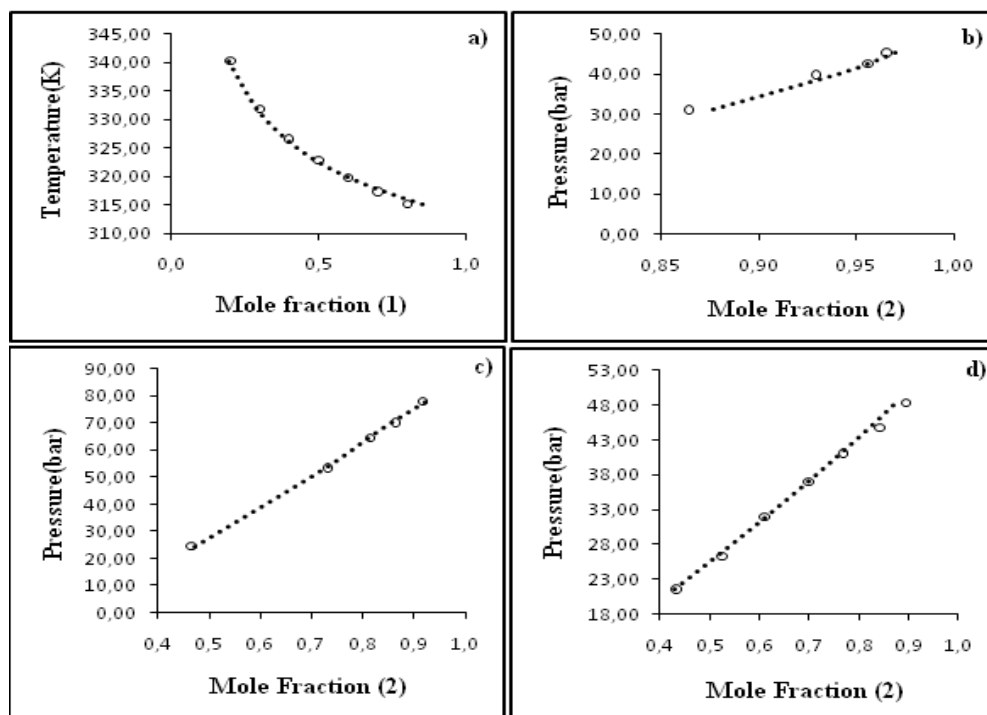


Figura 1. **a)** VLE of methanol(1) and glycerol(2). $\circ$ Exp. Data (Soujanya et al., 2010), **b)** VLE of triolein(1) and methanol(2). $\circ$ Exp. Data (Glisic et al., 2007), **c)** VLE of methyl ester(1) and methanol(2). $\circ$ Exp. Data (Fang et al., 2008) **d)** VLE of methyl laurate(1) and methanol(2). $\circ$ Exp. Data (Shimoyama et al., 2007). $\cdots$ SRK-EoS

In System **a)** the interaction parameters $k_{ij} = -0.092131$ e $l_{ij} = 0.094685$ were calculated by Glisic et al. (2007) and in System **b)** the interaction parameters $k_{ij} = 0.11$ e $l_{ij} = 0.145$ were calculated by Fang et al. (2007). In system **c)** the interaction parameters used that represent better results were equal a zero. And at the last binary system **d)**, the interaction parameter $k_{ij} = 0.06$ was calculated first using the equation (7), then there was an adjustment to find this value. The physical properties to the component methyl laurate were estimated by group contribution methods, which increased the deviation of the calculated compared with the experimental.

In binary systems there was good representation of the data, with mean absolute average deviation (mole fraction) of 0.8292. For points close to 1, for example, as seen in the system b) of Figure1, the deviation relatively higher because of the use of cubic equation of state and therefore a less accurate representation of the results in this region.

Ternary system

The data representation of equilibrium for ternary system can be seen in Figure 2 below:

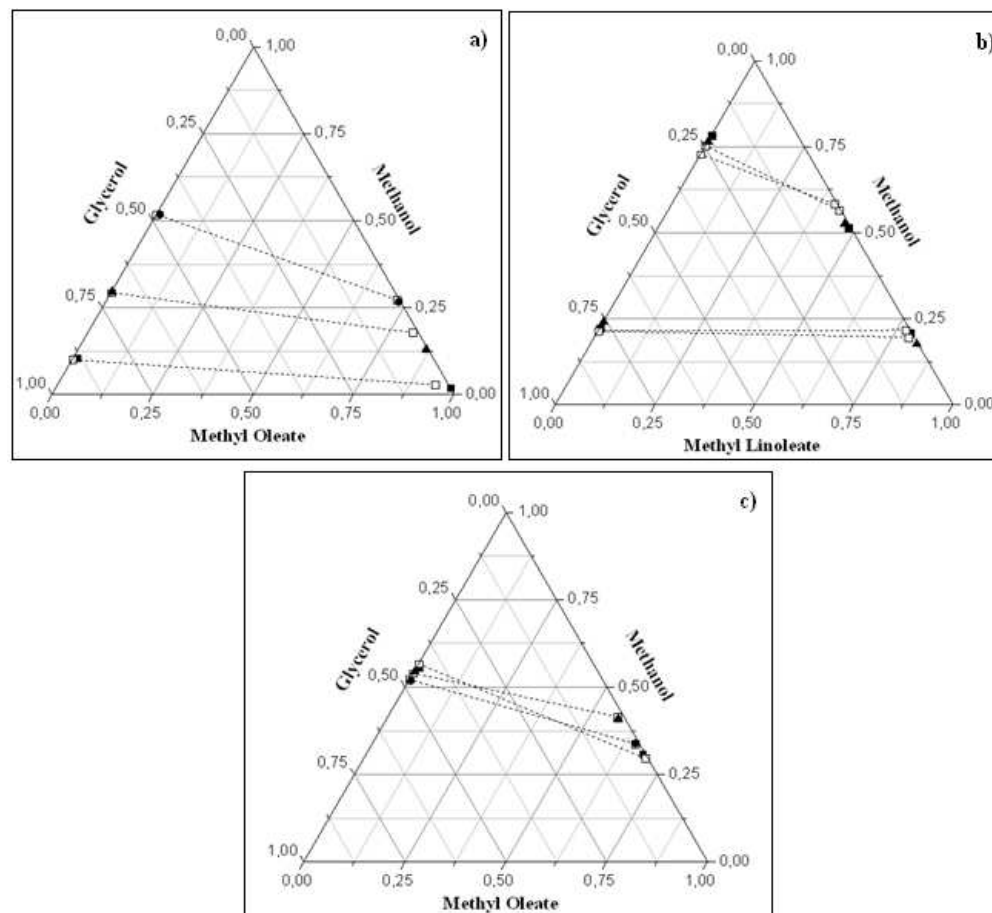


Figura 2. a) LLE of methyl oleate, methanol e glycerol Exp. Data: ■ T= 313K, ● T= 353K and ▲ T= 373K (Andreatta et al., 2008) b) LLE of methyl linoleate, methanol e glycerol Exp. Data: ■ T= 298.2K and ▲ T= 308.2K (M.-J. Lee et al., 2010) c) VLLE of methyl oleate, methanol e glycerol Exp. Data: ■ T= 353K, ● T= 373K and ▲ T= 393K (Andreatta et al., 2008) .. SRK-EoS

For values of interaction parameters k_{ij} and l_{ij} equal to zero, the model showed a better representation of experimental data for systems containing methyl oleate, methanol and glycerol, that are LLE and LLVE, the last still seen in this section. For the system containing methyl linoleate, methanol and glycerol, the interaction parameter $k_{ij} = -0.08$ between methyl linoleate and methanol was calculated first using the equation (7), then there was

an adjustment to find this value. In this system the physical properties of the component methyl laurate also had to be estimated by group contribution methods, which may also explain higher deviation between the calculated and experimental compared with other systems, since these methods have already yielded deviations in their calculations.

In ternary systems in general, there was also good representation of the data, with mean absolute average deviation (mole fraction) of 1.3867. The deviation is higher when working with LLE, because phi-phi approach tend to have better results in the presence of vapor phase, as seen in the good representation of the results of VLE in binary systems, and also in better representation of the results of VLLE if compared to LLE in ternary systems.

Quaternary system

The data representation of equilibrium for quaternary system can be seen in Tables 2 and 3 below:

Table 2: Representation for quaternary system of LLE between methyl oleate, methanol glycerol and hexane. Experimental Data from Tizvar et al. (2008).

Tieline	Components	Experimental Data		Calculated		AAD % (Mole Fraction)
		Phase1 (Biodiesel)	Phase2 (Glycerol)	Phase1 (Biodiesel)	Phase2 (Glycerol)	
1	methyl oleate	0.076	0.007	0.070	0.000	1,209
	methanol	0.024	0.211	0.040	0.230	
	glycerol	0.012	0.774	0.020	0.770	
	hexane	0.888	0.008	0.870	0.000	
4	methyl oleate	0.208	0.002	0.200	0.000	1,188
	methanol	0.012	0.241	0.030	0.230	
	glycerol	0.012	0.755	0.020	0.770	
	hexane	0.768	0.002	0.750	0.000	
7	methyl oleate	0.273	0.005	0.270	0.000	1,212
	methanol	0.028	0.355	0.040	0.350	
	glycerol	0.000	0.636	0.020	0.650	
	hexane	0.689	0.004	0.670	0.000	

Table 3: Representation for quaternary system of LLE between Methyl Oleate, Methanol Glycerol and Water. Experimental Data from Felice et al. (2008).

Tieline	Components	Experimental Data		Calculated		AAD % (Mole Fraction)
		Phase1 (Biodiesel)	Phase2 (Glycerol)	Phase1 (Biodiesel)	Phase2 (Glycerol)	
1	Methyl Oleate	0.978	0.000	0.940	0.000	1,845
	Methanol	0.021	0.206	0.040	0.190	
	Glycerol	0.001	0.794	0.020	0.810	
	Water	0.000	0.000	0.000	0.000	
2	Methyl Oleate	0.978	0.001	0.950	0.000	1,384
	Methanol	0.021	0.152	0.030	0.140	
	Glycerol	0.001	0.788	0.020	0.790	
	Water	0.000	0.059	0.000	0.070	
3	Methyl Oleate	0.959	0.001	0.940	0.000	0,987
	Methanol	0.040	0.186	0.040	0.187	
	Glycerol	0.001	0.690	0.020	0.687	
	Water	0.000	0.123	0.000	0.129	

There is good representation of the data in quaternary systems, with mean absolute average deviation (mole fraction) of 1.2275. The average absolute average deviation (mole fraction) does not exceed 2% and is less than 1% for some tie lines. As the quaternary systems have changes in its modeling, results and especially the deviations can not be compared with the binary and ternary systems previously seen.

Conclusion

The proposed methodology guaranteed to find the global minimum Gibbs energy using the discretization of the molar fraction. The equations have been working to ensure a linear programming. Finding the equilibrium of the system, it was possible to determine the number of phases and the number of moles of each component in each phase. When the physical properties of the components are found in the literature, equations of state is easy to use because they do not have other parameters to be estimated, thus saving time and work and showing good results compared with the literature, as can be seen in this work, with deviations less than 1% and not exceed 2%. The biggest lead deviations presented in representation of LLE system is because equations of state have best-performing in the presence of vapor. Furthermore, another advantage is that the methodology can be predictive, i.e, it can extend the calculation beyond the range of temperature and pressure present in the experimental work. It also does not restrict the use of thermodynamic models and other models can be used with this same methodology. This work represents VLE, LLE and VLLE systems between the components present in biodiesel production, either in binary systems, ternary and quaternary, using this methodology proposed with good results. It appears that the computational time using the GAMS® software for the systems presented are low and good for the user, even for more complex systems with up to four components.

Acknowledgements

The author gratefully acknowledge the financial support from CAPES. R. Guirardello is recipients of fellowships from CNPq.

References

- Andreatta, A.E.; Casás, L.M.; Hegel, P.; Bottini, S.B. Phase equilibria in ternary mixtures of methyl oleate, glycerol and methanol, , *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008), 5157-5164.
- Ceriani, R. *Simulação Computacional de Processos de Desodorização e Desacidificação de Óleos Vegetais*; D.Sc. Thesis (in Portuguese), School of Food Engineering, University of Campinas, Campinas, 2005.
- DIADDEM Public v. 1.2 - DIPPR Information And Data Evaluation Manager, 2000.
- Fedors, R. F. A relationship between chemical-structure and the critical-temperature, *Chem. Eng. Comm.* , 16 (1982), 149-151.

- Felice, R.D.; Faveri, D.D.; Andreis, P.; Ottonello, P. Component distribution between light and heavy phases in biodiesel processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008), 7862-7867.
- Glisic, S.; Montoya, O.; Orlovic, A.; Slala, D. Vapor-liquid equilibria of triglycerides-methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol, *J. Serb. Chem. Soc.*, 72 (2007), 13-27.
- Han, B., Peng D-Y. A group-contribution correlation for predicting the acentric factors of organic compounds. *Can. J. Chem. Eng.*, 71 (1993), 332-334.
- Lee, M-J.; Lo, Y-C.; Lin, H-M. Liquid-liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid, methyl esters, and glycerol, *Fluid Phase Equil.*, 299 (2010), 180-190.
- Lotero E., Liu Y., Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D.A., Goodwin J.G. Syntesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Ind. Eng. Chem.*, 44 (2005), 5353-5363.
- Marrero, J.; Gani, R. Group-contribution based estimation of pure component properties, *Fluid Phase Equil.*, 183-184 (2001), 183-208.
- Michelsen, M. L. Simplified flash calculations for cubic equations of state, *Ind. Eng. Chem. Process Des.*, 25 (1986), 184-188.
- NIST - National Institute Search Technology. Available at: <http://webbook.nist.gov>. Accessed 21 de julho de 2010.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E. *The Properties of Gases & Liquids*, 4th ed. New York: McGraw-Hill, 1987.
- Rossi, C.C.R.S.; Cardozo-Filho, L.; Guirardello, R. Gibbs free energy minimization for the calculation of chemical and phase equilibrium using linear programming, *Fluid Phase Equil.*, 278 (2009), 117-128.
- Shimoyama, Y. ; Iwai, Y. ; Jin, B. J.; 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 Equil.*, 257 (2007), P. 217-222.
- Silva J. Desafios para produção de biodiesel é tema de debate na Embrapa, 2007. Available at: <http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2007/agosto/5a-semana/desafios-para-producao-de-biodiesel-e-tema-de-debate-na-embrapa/> Accessed 22 de julho de 2010

Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbott, M.M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 7th Ed., LTC, 2007.

Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 1197–1203.

Soujanya, J.; Satyavathi, B.; Vital Prasad, T. E. Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures, *J. Chem. Thermodynamics.*, 42 (2010), P. 621-624.

Tizvar, R.; Mclean, D. D.; Kates, M.; Dube, M. A. Liquid-liquid equilibria of the methyl oleate-glycerol-hexane-methanol system, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008), 443-450.