



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE
PROCESSOS QUÍMICOS**

Daison Manuel Yancy Caballero

**MÉTODO DA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS PARA A
MODELAGEM DO EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES NO PROCESSO
REACIONAL DO BIODIESEL**

Campinas, 2012
SP – Brasil



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE
PROCESSOS QUÍMICOS

MÉTODO DA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS PARA A
MODELAGEM DO EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES NO PROCESSO
REACIONAL DO BIODIESEL

Dissertação de mestrado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Autor: Daison Manuel Yancy Caballero

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Campinas, 2012
SP – Brasil

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

Yancy Caballero, Daison Manuel

Y15 Método da minimização da energia de Gibbs para a modelagem do equilíbrio químico e de fases no processo reacional do biodiesel / Daison Manuel Yancy Caballero. -- Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Reginaldo Guirardello.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Biodiesel. 2. Otimização. 3. GAMS. 4. Energia de Gibbs. 5. Equilíbrio Químico e de Fases. I. Guirardello, Reginaldo. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Method of minimization of Gibbs energy for the modeling of simultaneous chemical and phase equilibrium in reaction system for biodiesel production process.

Palavras-chave em Inglês: Biodiesel, Optimization, GAMS, Gibbs Energy, Chemical and Phase Equilibrium

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Martin Aznar, Marcos Lúcio Corazza

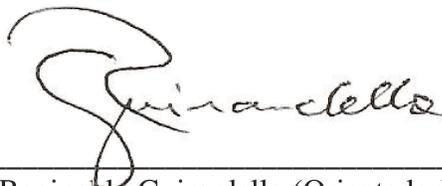
Data da defesa: 23/03/2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

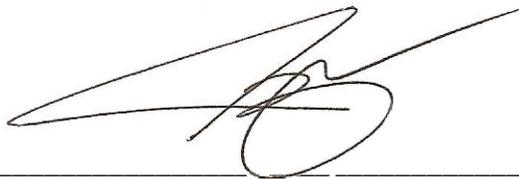
**MÉTODO DA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS PARA A
MODELAGEM DO EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES NO PROCESSO
REACIONAL DO BIODIESEL**

**Dissertação de Mestrado Acadêmico Defendida por Daison Manuel Yancy
Caballero em 23 de Março de 2012.**

A Banca Examinadora composta pelos doutores abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Reginaldo Guirardello (Orientador)
DPPQ/FEQ/UNICAMP



Prof. Dr. Martin Aznar
DPPQ/FEQ/UNICAMP



Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza
PPGEQ/UFPR

Campinas, 23 de Março de 2012

Daison Manuel Yancy Caballero

Método da minimização da energia de Gibbs para a modelagem do equilíbrio químico e de fases no processo reacional do biodiesel

Este exemplar corresponde à redação final da dissertação de Mestrado defendida por **Daison Manuel Yancy Caballero** em **23/03/2012**.



Prof. Dr. Reginaldo Guirardello (Orientador)
DPPQ/FEQ/UNICAMP

Campinas, 2012

A meus pais Ludis e Jaime pelo apoio em todo momento, que com os seus conselhos, os seus valores e os seus exemplos de perseverança e constância me permitiram chegar ao ponto de alcançar meus objetivos.

A meu irmão mais velho Henry do qual eu aprendi muitas coisas para minha vida. A minhas irmãs Arianis e Smith, por serem pessoas muito especiais.

A minha namorada Aleidys por seu grande apoio e incentivo nesse trabalho para a conclusão desta etapa na minha vida, e especialmente por seu amor.

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer as pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho:

Primeiramente ao professor Doutor Reginaldo Guirardello por me dar a oportunidade de ser parte do seu grupo de pesquisa, pela dedicação e a orientação durante todo o tempo do desenvolvimento deste trabalho.

Também desejo agradecer a todos meus professores da faculdade de Engenharia Química da UNICAMP por suas contribuições acadêmicas. Ao professor Doutor Lúcio Cardozzo Filho por ter me recebido e orientado durante a minha estadia na Universidade Estadual de Maringá.

A meus colegas de laboratório Valter, Tony e Larissa pela troca de ideias durante este tempo.

A meus pais que em todo momento incentivaram-me a alcançar os meus objetivos.

A minha namorada Aleidys, pela companhia e o constante apoio durante todo esse tempo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por brindar-me o apoio financeiro no desenvolvimento desta pesquisa.

E por ultimo, eu quero agradecer à Universidade Estadual de Campinas, por ter permitido formar parte de sua alma mater.

A todos vocês meus mais sinceros agradecimentos.

Daison Manuel Yancy Caballero

Conta certa lenda, que estavam duas crianças patinando num lago congelado. Era uma tarde nublada e fria, e as crianças brincavam despreocupadas. De repente, o gelo quebrou e uma delas caiu, ficando presa na fenda que se formou. A outra, vendo seu amiguinho preso, e se congelando, tirou um dos patins e começou a golpear o gelo com todas as suas forças, conseguindo por fim, quebrá-lo e libertar o amigo. Quando os bombeiros chegaram e viram o que havia acontecido, perguntaram ao menino: Como você conseguiu fazer isso? É impossível que tenha conseguido quebrar o gelo, sendo tão pequeno e com mãos tão frágeis! Nesse instante, um ancião que passava pelo local, comentou: Eu sei como ele conseguiu. Todos perguntaram: Pode nos dizer como? É simples: respondeu o velho. Não havia ninguém ao seu redor para lhe dizer que não seria capaz.

Albert Einstein

RESUMO

YANCY, D. M., Método da minimização da energia de Gibbs para a modelagem do equilíbrio químico e de fases no processo reacional do biodiesel. Campinas: UNICAMP, Março. 2012. 143 fls. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo e aplicação da metodologia da minimização da energia de Gibbs no sistema para o cálculo do equilíbrio de fases, com e sem reação química, para o sistema reacional do biodiesel, utilizando técnicas de otimização global aliadas ao *software* GAMS, ferramenta computacional utilizada nesta pesquisa. Desse modo, diferentes algoritmos para o cálculo do equilíbrio químico e de fases foram desenvolvidos na forma de programação não-linear para testar diferentes casos de estudo; o primeiro caso envolve apenas a formação de possíveis fases líquidas, e são comparados alguns dados disponíveis na literatura de sistemas contendo os componentes presentes na formação do biodiesel com os resultados obtidos mediante a minimização da função de Gibbs; o segundo caso, equilíbrio de fases com reação química, envolve a formação de uma possível fase vapor e possíveis fases líquidas; dessa forma foi simulada a reação de transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel, fazendo alguns testes em que são considerados pseudo-componentes e outros em que não. Desse modo foram utilizados os modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC para a representação das fases líquidas, com ajustes dos parâmetros de interação binária dos modelos NRTL e UNIQUAC mediante o princípio de máxima-verossimilhança para os sistemas envolvidos; nesse caso também foi usado o GAMS. Os resultados obtidos demonstraram que o uso das técnicas de otimização global aliadas ao GAMS são ferramentas úteis e eficientes para calcular o equilíbrio químico e de fases mediante a minimização da energia de Gibbs, além de apresentar tempos computacionais razoavelmente pequenos. Além disso, para os casos que foram comparados com dados da literatura, observou-se uma boa concordância entre os dados simulados e experimentais.

Palavras-Chave

Biodiesel, Otimização, GAMS, Energia de Gibbs, Equilíbrio Químico e de Fases.

ABSTRACT

YANCY, D. M., Method of minimization of Gibbs energy for the modeling of simultaneous chemical and phase equilibrium in reaction system for biodiesel production process. Campinas: UNICAMP, March. 2012. 143 p. Master's dissertation. Department of Chemical Engineering – School of Chemical Engineering, University of Campinas.

In this work, the Gibbs energy minimization method was used in chemical and phase equilibrium calculations for system containing compounds in biodiesel production processes. So, global optimization techniques associated with the GAMS software were utilized. Thus, different algorithms to simultaneous calculations of chemical and phase equilibrium were developed in form of non-linear programming to test different case studies; in the first case, only the formation of liquid phases were considered, and the results obtained by direct minimizing of the Gibbs energy were compared with some data available in literature for the systems evaluated; in the second case, phase equilibrium with chemical reaction, were considered the formation of one vapor phase and several liquid phases. In such a way, the transesterification reaction of vegetable oils for biodiesel production was simulated, considering and no considering pseudo-components. In this way, different thermodynamic models were applied to represent the non-idealities of the liquid phases, such as, NRTL, UNIQUAC and UNIFAC models. Also, binary interaction parameters for NRTL and UNIQUAC models were adjusted using the maximum-likelihood method. Additionally, in adjustment process was used the GAMS software too. The results obtained showed that the use of global optimization techniques associated with the GAMS software are useful and efficient tools to calculate the chemical and phase equilibrium by minimizing of the Gibbs energy. Furthermore, the computational times spent in the calculations were quite small in all systems studied. Moreover, in the cases that were compared with literature data, a good agreement between predicted and experimental data was observed.

Key-Words: Biodiesel, Optimization, GAMS, Gibbs Energy, Chemical and Phase Equilibrium.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE NOMENCLATURAS	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1. ASPECTOS GERAIS DO BIODIESEL.....	4
2.1.1. Fontes de Obtenção do Biodiesel	5
2.1.2. Processos de Produção de Biodiesel.....	8
2.1.2.1. Reação de Transesterificação	9
2.1.2.2. Álcoois usados na transesterificação	13
2.1.2.3. Separação de fases	13
2.2. FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS.....	14
2.2.1. Equilíbrio Termodinâmico.....	14
2.2.2. Equilíbrio de fases e químico combinado.....	14
2.2.3. Modelos Termodinâmicos	18
2.2.3.1. Modelo NRTL	19
2.2.3.2. Modelo UNIQUAC	20
2.2.3.3. Modelo UNIFAC.....	21
2.2.4. Estimativa de Parâmetros	22
2.2.5. Estimativa das Propriedades Termodinâmicas	24

2.2.5.1. Métodos de Cálculo das Propriedades.....	24
2.3. PRINCÍPIOS DE OTIMIZAÇÃO	27
2.3.1. Programação Não-Linear (PNL).....	28
2.3.2. Convexidade	29
2.3.3. GAMS (<i>General Algebraic Model System</i>).....	31
2.3.4. Algoritmo Gradiente Reduzido Generalizado (GRG)	32
3. MODELAGEM TERMODINÂMICA PARA A ENERGIA DE GIBBS.....	34
4. METODOLOGIA.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1. Validação da Estratégia de Ajuste de Parâmetros	54
5.2. Cálculo do Equilíbrio de Fases Minimizando a Energia de Gibbs	60
5.2.1. Usando os modelos NRTL e UNIQUAC	60
5.2.2. Usando o modelo UNIFAC	65
5.3. Parâmetros Ajustados para os Compostos Presentes no Meio Reacional do Biodiesel	70
5.4. Estimação de Propriedades	74
5.5. Cálculo do Equilíbrio Químico e de Fases	77
5.5.1. Considerando Pseudo-componente.....	77
5.5.2. Considerando Todos os Compostos Reais Presentes.....	82
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
6.1. CONCLUSÕES.....	86
6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
BIBLIOGRAFIA	89
ANEXO A: COEFICIENTE DE ATIVIDADE DO MODELO UNIFAC	102

ANEXO B: EQUAÇÕES DOS MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS USADOS	
105	
ANEXO C: DADOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS PARA O AJUSTE DE PARÂMETROS.....	109
ANEXO D: COMPOSIÇÕES DOS PSEUDO-COMPONENTES	116
APÊNDICE A: BALANÇO DE RADICAIS.....	117
APÊNDICE B: RESULTADOS OBTIDOS DURANTE A MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS	119
APÊNDICE C: VALIDAÇÃO DO MODELO UNIFAC.....	138
APÊNDICE D: COMPOSIÇÃO PROVÁVEL EM TRIACILGLICERÓIS DO ÓLEO DE SOJA	139
APÊNDICE E: PROPRIEDADES DOS COMPONENTES	140

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura típica de uma molécula de triacilglicerol (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).	6
Figura 2 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel (SEBRAE, 2011)	9
Figura 3 - Reação global da transesterificação	10
Figura 4 - Etapas da reação de transesterificação	10
Figura 5 - (a) Conjunto convexo, (b) Conjunto não-convexo (LUENBERGER e YE, 2008).	29
Figura 6 - (a) Função convexa, (b) Função não-convexa (ROSSI, 2006).	30
Figura 7 – Diagrama de ELL (fração mássica) para o sistema biodiesel metílico de soja (1) + glicerol (2). Dados experimentais [(■) fase I; (■) fase II] (Ferrari, 2009) e calculados com os modelos de NRTL [(.....) fase I; (.....) fase II] e UNIQUAC [(—) fase I; (—) fase II].	55
Figura 8 – Diagrama ternário do sistema biodiesel metílico de soja + glicerol + metanol a 30 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Ferrari, 2009), calculados com o modelo NRTL (—○—) e UNIQUAC (—○—).....	56
Figura 9 – Diagrama ternário do sistema biodiesel metílico de soja + glicerol + metanol a 45 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Ferrari, 2009), calculados com o modelo NRTL (—○—) e UNIQUAC (—○—).....	56
Figura 10 – Diagrama ternário do sistema biodiesel metílico de soja + glicerol + metanol a 60 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Ferrari, 2009), calculados com o modelo NRTL (—○—) e UNIQUAC (—○—).....	57
Figura 11 – Diagrama ternário do sistema biodiesel etílico de soja + glicerol + etanol a 25 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Lanza, 2008), calculados com o modelo NRTL (—○— e UNIQUAC (—○—).....	58
Figura 12 – Diagrama ternário do sistema biodiesel etílico de soja + glicerol + etanol a 40 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Lanza, 2008), calculados com o modelo NRTL (—○— e UNIQUAC (—○—).....	58

Figura 13 – Representação do sistema binário do equilíbrio líquido-vapor. Dados experimentais (■) (Soujanya <i>et al.</i> , 2010) ; (•••••) NRTL e (•••••) UNIQUAC	61
Figura 14 – Diagrama ternário do sistema biodiesel metílico de soja + glicerol + metanol a 30 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Ferrari, 2009); calculados com o modelo NRTL (•••••) e UNIQUAC (•••▲•••).	62
Figura 15 – Diagrama ternário do sistema biodiesel metílico de soja + glicerol + metanol a 45 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Ferrari, 2009) ; calculados com o modelo NRTL (•••••) e UNIQUAC (•••▲•••).	62
Figura 16 – Diagrama ternário do sistema biodiesel metílico de soja + glicerol + metanol a 60 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Ferrari, 2009) ; calculados com o modelo NRTL (•••••) e UNIQUAC (•••▲•••).	63
Figura 17 – Diagrama ternário do sistema biodiesel etílico de soja + glicerol + etanol a 25 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Lanza, 2008) ; calculados com o modelo NRTL (•••••) e UNIQUAC (•••▲•••).	63
Figura 18 – Diagrama ternário do sistema biodiesel etílico de soja + glicerol + etanol a 40 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Lanza, 2008) ; calculados com o modelo NRTL (•••••) e UNIQUAC (•••▲•••).	64
Figura 19 – Diagrama ternário do sistema Oleato de Metila + Metanol + Glicerol: (a) 25 °C; (b) 35 °C; (c) 45 °C. (fração mássica). Dados experimentais (■) (LEE <i>et al.</i> , 2010), calculados com o modelo UNIFAC (–○–).	66
Figura 20 – Diagrama ternário do sistema Linoleato de Metila + Metanol + Glicerol: (a) 25 °C; (b) 35 °C; (c) 45 °C. (fração mássica). Dados experimentais (■) (LEE <i>et al.</i> , 2010), calculados com o modelo UNIFAC (–○–).	67
Figura 21 – Diagrama ternário do sistema Oleato de Etila + Etanol + Glicerol: (a) 50 °C; (b) 80 °C. (fração mássica). Dados experimentais (■) (FOLLEGATTI-ROMERO <i>et al.</i> , 2012), calculados com o modelo UNIFAC (–○–).	68
Figura 22 – Diagrama ternário do sistema Linoleato de Etila + Etanol + Glicerol: (a) 50 °C; (b) 80 °C. (fração mássica). Dados experimentais (■) (FOLLEGATTI-ROMERO <i>et al.</i> , 2012), calculados com o modelo UNIFAC (–○–).	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estruturas químicas dos ácidos graxos mais comuns presentes nos óleos vegetais.....	7
Tabela 2 - Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais usados na produção de biodiesel (% w).....	7
Tabela 3- Parâmetros de interação dos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema pseudo-binário: biodiesel metílico de soja (1) + glicerol (2).	54
Tabela 4 – Parâmetros de interação dos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema pseudo-ternário biodiesel metílico de soja (1) – glicerol (2) – metanol (3).....	55
Tabela 5 – Parâmetros de interação dos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema pseudo-ternário biodiesel etílico de soja (1) – glicerol (2) – etanol (3).	57
Tabela 6 – Comparação entre os desvios médios obtidos pela metodologia proposta e os apresentados por Ferrari (2009).....	59
Tabela 7 – Comparação entre os desvios médios obtidos pela metodologia proposta e os apresentados por Lanza, 2008.	59
Tabela 8 – Massa molar dos componentes e parâmetros estruturais do modelo UNIQUAC.	60
Tabela 9 – Comparação entre os dados experimentais de ELL para o sistema biodiesel metílico de soja (1), glicerol (2) obtidos por Ferrari (2009) e os resultados obtidos pela minimização da energia de Gibbs usando o modelo termodinâmico UNIQUAC.	60
Tabela 10 – Comparação entre os dados experimentais de ELL para o sistema biodiesel metílico de soja (1), glicerol (2) obtidos por Ferrari (2009) e os resultados obtidos pela minimização da energia de Gibbs usando o modelo termodinâmico NRTL.	61
Tabela 11 – Desvios médios obtidos pela minimização da energia de Gibbs para os sistemas estudados com suas respectivas referência.	64
Tabela 12 – Desvios médios apresentados pelo modelo UNIFAC a diferentes temperaturas.	69
Tabela 13 – Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC, estimados a partir de sistemas binários e ternários do equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor de sistemas contendo: Óleo de soja (1) + Metanol (2) + Biodiesel Metílico de Soja (3) + Glicerol (4).	70

Tabela 14 – Parâmetros de interação do modelo NRTL, estimados a partir de sistemas binários e ternários do equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor de sistemas contendo: Óleo de soja (1) + Metanol (2) + Biodiesel Metílico de Soja (3) + Glicerol (4).....	70
Tabela 15 – Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC, estimados a partir de sistemas binários e ternários do equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor de sistemas contendo: Óleo de soja (1) + Etanol (2) + Biodiesel Etílico de Soja (3) + Glicerol (4).	71
Tabela 16 – Parâmetros de interação do modelo NRTL, estimados a partir de sistemas binários e ternários do equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor de sistemas contendo: Óleo de soja (1) + Etanol (2) + Biodiesel Etílico de Soja (3) + Glicerol (4).	71
Tabela 17 – Desvios encontrados durante o ajuste de parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, para os sistemas binários e ternários usados	73
Tabela 18 – Estimação da entalpia padrão de formação do gás ideal de alguns compostos graxos por métodos de contribuição de grupos.....	74
Tabela 19 – Estimação da energia de Gibbs padrão de formação do gás ideal de alguns compostos graxos por métodos de contribuição de grupos.....	74
Tabela 20 – Entalpia e energia de Gibbs padrão de formação do gás ideal dos compostos utilizados nos estudos de caso.	75
Tabela 21 – Composição provável em triacilgliceróis para o óleo de soja	76
Tabela 22 – Coeficientes para o cálculo da capacidade calorífica do gás ideal dos componentes estudados.	77
Tabela 23 – Resultados das simulações através da minimização da energia de Gibbs usando o modelo termodinâmico UNIQUAC da transesterificação do óleo de soja com etanol (composições em fração mássica).	78
Tabela 24 – Resultados das simulações através da minimização da energia de Gibbs usando o modelo termodinâmico NRTL da transesterificação do óleo de soja com etanol (composições em fração mássica).	78
Tabela 25 – Resultados das simulações através da minimização da energia de Gibbs usando o modelo termodinâmico UNIQUAC da transesterificação do óleo de soja com metanol (composições em fração mássica).	79

Tabela 26 – Resultados das simulações através da minimização da energia de Gibbs usando o modelo termodinâmico NRTL da transesterificação do óleo de soja com metanol (composições em fração mássica).	79
Tabela 27 – Comparação da conversão do equilíbrio da transesterificação do óleo de soja com etanol, em função das propriedades estimadas pelos diferentes métodos de contribuição de grupos utilizados.....	81
Tabela 28 – Comparação da conversão do equilíbrio da transesterificação do óleo de soja com metanol, em função das propriedades estimadas pelos diferentes métodos de contribuição de grupos utilizados.....	82
Tabela 29 – Compostos usados para simular o caso mais completo da reação de transesterificação	83
Tabela 30 – Conversão da transesterificação do óleo de soja com etanol calculada através da minimização da energia de Gibbs e o modelo UNIFAC, para as diferentes predições das propriedades dos compostos.....	84
Tabela 31 – Conversão da transesterificação do óleo de soja com metanol calculada através da minimização da energia de Gibbs e o modelo UNIFAC, para as diferentes predições das propriedades dos compostos.....	84

LISTA DE NOMENCLATURAS

Letras Latinas		Unidades
T	Temperatura	[K]
P	Pressão	[atm]
R	Constante Universal dos Gases Ideais	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
G	Energia de Gibbs	[kJ]
H	Entalpia	[kJ]
S	Entropia	[kJ]
g	Energia de Gibbs Molar	[kJ mol ⁻¹]
h	Entalpia Molar	[kJ mol ⁻¹]
s	Entropia Molar	[kJ mol ⁻¹]
\bar{g}	Energia de Gibbs Parcial Molar	[kJ mol ⁻¹]
\bar{h}	Entalpia Parcial Molar	[kJ mol ⁻¹]
\bar{s}	Entropia Parcial Molar	[kJ mol ⁻¹]
x	Fração Molar na Fase Líquida	-----
y	Fração Molar na Fase Vapor	-----
w	Fração Mássica	-----
z	Índice de Coordenação	-----
n	Número de Mols	[mol]
MW	Massa Molecular	[g mol ⁻¹]
v	Volume Molar	[L mol ⁻¹]
\bar{v}	Volume Parcial Molar	[L mol ⁻¹]
A^{NRTL}	Parâmetro de Interação Binária do Modelo de NRTL	[kJ mol ⁻¹]
$A^{UNIQUAC}$	Parâmetro de Interação Binária do Modelo de UNIQUAC	[kJ mol ⁻¹]
q , r	Constantes da Estrutura Molecular dos Componentes	-----
Q , R	Constantes dos Grupos da Área Superficial e do Volume da Molécula	-----

X	Função de Fração de Grupo Efetiva	-----
a	Energia de Interação Entre Grupos do Modelo UNIFAC	[J mol ⁻¹]
\hat{a}	Atividade	-----
C_p	Capacidade Calorífica do Gás ideal	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
f	Fugacidade	-----

Letras Gregas		Unidades
μ	Potencial Químico	[kJ mol ⁻¹]
γ	Coeficiente de Atividade	-----
ν	Coeficiente Estequiométrico	-----
Λ	Parâmetro da Equação de Wilson	-----
τ	Parâmetro do Modelo NRTL e UNIQUAC	-----
G	Parâmetro do Modelo NRTL	-----
α	Parâmetro da Não-Randomicidade da Mistura do Modelo NRTL.	-----
λ, g, u	Energias Características de Interação do	[J mol ⁻¹]
Φ	Fração do Volume da Molécula	-----
θ	Fração da Área Superficial da Molécula	-----
v	Número de Grupos que Compõe a Molécula	-----
Γ	Coeficiente de Atividade do Grupo Residual na Molécula	-----
Θ	Fração de Área do Grupo	-----
ψ	Parâmetro de Interação Binária do Modelo de UNIFAC	-----
∇	Gradiente	-----
$\hat{\phi}$	Coeficiente de Fugacidade	-----
Δg_f^0	Energia de Gibbs Molar Padrão de Formação	[kJ mol ⁻¹]
Δh_f^0	Entalpia Molar Padrão de Formação.	[kJ mol ⁻¹]
ε	Coordenada ou Grau de Avanço da Reação	-----
σ^2	Desvio Padrão	-----
Δw	Desvio Quadrático Médio em Termos da Fração Mássica	-----
ΔT	Desvio Quadrático Médio em Termos da Temperatura	[K]

Superescritos

NF	Número de Fases
NFL	Número de Fases Líquidas
NC	Número de Espécies Químicas
NG	Número de Grupos da Molécula
TL	Tie Lines
k	Fases
j	Índice de uma Reação Química
0	Estado de Referência
E	Excesso
L	Líquido
g	Gás ou Vapor
sat	Saturação

Subscrito

i	Componentes
j	Componentes
l	Grupos da Molécula
m	Grupos da Molécula
0	Estado de Referência
t	Total

Abreviações

ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
POY	Fator de Poynting
Fobj	Função Objetivo
nexp	Número de Pontos Experimentais
Cal	Calculado
Exp	Experimental
comb	Combinatória

TAG	Triacilglicerol
DAG	Diacilglicerol
MAG	Monoacilglicerol
res	Residual

Siglas

GAMS	<i>General Algebraic Model Sistem</i>
GRG	Gradiente Reduzido Generalizado
PNL	Programação Não-Linear
NRTL	<i>Non-Random Two Liquids</i>
UNIQUAC	<i>Universal Quasi Chemical</i>
UNIFAC	<i>Universal Quasi Chemical Functional-Group Activity Coefficients</i>

1. INTRODUÇÃO

Na atualidade, a preocupação pelas questões ambientais, o aumento do preço do petróleo e a possibilidade de seu esgotamento no futuro, tem criado um crescente interesse na busca de novas fontes alternativas de energia limpa e segura, que permitam substituir total ou parcialmente os combustíveis fósseis. É por esse motivo que a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais é uma tecnologia que tem sido desenvolvida com o objetivo de reduzir a dependência do petróleo e viabilizar o desenvolvimento sustentável. Os óleos vegetais, tais como óleo de soja, de amendoim, de algodão, de mamona, etc., são as matérias-primas principais na produção de biodiesel, sendo um recurso renovável de origem agrícola ou florestal, gerando assim vantagens nos aspectos ambientais, sociais e econômicos no uso energético dos óleos vegetais. Dentre os óleos vegetais, o óleo de soja ocupa uma posição destacada no Brasil adquirindo maior importância sobre os demais por ser o óleo com maior produção e consumo nacional.

A fim de melhorar as operações de produção e de separação do biodiesel, o conhecimento do equilíbrio químico e de fases das substâncias que compõem o meio reacional do biodiesel é de essencial importância, visto que a falta de tais conhecimentos pode levar a seleção inadequada das condições de reação e separação, ocasionando dessa forma fases heterogêneas, dificultando o contato entre os componentes do meio reacional e, portanto, aumentando resistências na transferência de massa, o que acarreta uma baixa conversão da reação. Por outro lado, após a reação no processo de separação do biodiesel pode-se apresentar dificuldade se não se tem um conhecimento prévio do comportamento das fases presentes no sistema. É por isso que existe uma necessidade de utilizar simuladores de processos que sejam capazes de prever de forma confiável e eficiente a conversão máxima que pode ser alcançada em uma determinada reação e o número correto das fases que existirão no equilíbrio, assim como a composição das fases.

A predição do equilíbrio químico e de fases pode ser formulada de duas formas diferentes: a primeira é considerada em dois estágios, que envolvem primeiramente a resolução de um

sistema de equações, geralmente não-linear, que resulta do balanço de massa e das condições de equilíbrio de fase, e um segundo estágio, onde faz-se um análise de estabilidade de fases para determinar se o número de fases está correto, visto que inicialmente não se conhece o número de fases presentes no equilíbrio; a segunda forma consiste na minimização de um potencial termodinâmico adequado ao problema de interesse (minimização da energia de Helmholtz ou da energia de Gibbs). Esta última abordagem apresenta uma vantagem sobre a primeira, pois o equilíbrio químico e de fases é resolvido em uma única etapa, já que não é necessário supor inicialmente um número de fases, apenas permitir um número potencial de fases, e se uma dada fase não existir, o número de mols dessa fase será zero, ou haverá fases com composições e propriedades idênticas em todos os componentes, o que é equivalente a uma única fase.

Dessa forma, esta dissertação tem como finalidade calcular o equilíbrio químico e de fases do sistema reacional do biodiesel, através da minimização do potencial químico, em que a energia de Gibbs é a principal função termodinâmica de interesse, porque descreve o equilíbrio em condições de temperatura e pressão constantes. Assim, o problema foi formulado como um problema de otimização e, para a sua resolução, foi empregada a programação não-linear com ajuda da ferramenta computacional GAMS (*Generic Algebraic Model System*).

Devido à natureza complexa das misturas de compostos graxos onde se encontra o biodiesel, é necessária uma boa escolha dos modelos termodinâmicos para sua representação no equilíbrio de fases, de modo que foram selecionados os modelos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC para serem usados juntamente com a minimização da energia de Gibbs. Esses modelos são os mais adequados para representar os sistemas contendo fases líquidas a baixa pressão, que são as condições adotadas nesta pesquisa. Daí, o uso de parâmetros de interação de modelos termodinâmicos de qualidade é determinante para a obtenção da solução com significado físico.

Em muitos casos não é possível realizar o cálculo do equilíbrio químico e de fases, devido à escassez de parâmetros de interação entre as substâncias estudadas, pelo que a estimação de bons parâmetros de interação desses modelos é um tópico de grande relevância no estudo do equilíbrio de fases. Os parâmetros de modelos termodinâmicos são usualmente calculados a partir da minimização de uma função objetivo, que utiliza os dados experimentais de sistemas binários ou

ternários em equilíbrio líquido-vapor ou líquido-líquido. Frequentemente, isto requer a resolução de um problema de otimização não-linear e geralmente não convexo, pelo que requerem-se técnicas robustas de otimização para a estimação de tais parâmetros. Dentre os métodos mais utilizados para a formulação da função objetivo, destacam-se os métodos de mínimos quadrados e de máxima verossimilhança. Assim, os métodos de estimação de parâmetros baseados no princípio da máxima verossimilhança em conjunto com os métodos de minimização da energia de Gibbs, permitem descrever o comportamento das fases no equilíbrio. Por esse motivo, neste trabalho optou-se pela determinação dos parâmetros de interação dos modelos termodinâmicos utilizados para a representação da fase líquida dos componentes de interesse, devido à falta de disponibilidade desses parâmetros na literatura.

Com o intuito de apresentar uma ordem a esta pesquisa, o presente trabalho está dividido em seis partes: o primeiro capítulo contém a introdução que expõe a justificativa, o objetivo e a estrutura de apresentação do trabalho; a seguir, no capítulo dois, é feita uma revisão bibliográfica, onde foram abordadas as principais teorias dos assuntos relacionados a esta pesquisa, como os aspectos básicos do biodiesel, os princípios de otimização, assim como os fundamentos termodinâmicos que incluem a estratégia de cálculo do equilíbrio como minimização da energia de Gibbs, e os procedimentos usados no processo de estimativa de parâmetros dos modelos termodinâmicos; no capítulo três é apresentada a modelagem termodinâmica desenvolvida para obter a expressão da energia de Gibbs; no capítulo quatro são descritas as etapas da metodologia utilizada neste trabalho; o capítulo cinco contém os resultados obtidos; e finalmente, no capítulo seis são apresentadas as conclusões pertinentes e algumas sugestões para continuidade desta pesquisa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fim de dar uma visão mais ampla desta pesquisa, a seguir são apresentados os conceitos mais relevantes tidos em conta para o seu desenvolvimento. Primeiramente, descrevem-se alguns tópicos importantes do biodiesel, como são as suas fontes de obtenção e o seu processo de produção; depois são abordados os fundamentos termodinâmicos requeridos para o desenvolvimento da função de Gibbs, que envolve as condições necessárias para atingir o equilíbrio e os modelos termodinâmicos que representam a energia de Gibbs em excesso; a seguir, apresenta-se uma breve revisão da literatura sobre estimação de parâmetros de interação e propriedades termodinâmicas, as quais foram requeridas para completar os cálculos da minimização; por último, abordam-se os tópicos relacionados com otimização, onde faz-se uma descrição da programação não-linear, tratando as suas características gerais; além disso, discute-se o conceito de convexidade, conceito que é de extrema importância em problemas de programação não-linear. Também são apresentados o *software* GAMS e o algoritmo Gradiente Reduzido Generalizado (GRG), que é o algoritmo utilizado pelo solver CONOPT do GAMS para resolver os problemas de programação não-linear.

2.1. ASPECTOS GERAIS DO BIODIESEL

A definição que tem sido encontrada na literatura de biodiesel concorda que, quimicamente, pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais e/ou residuais, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão.

A possibilidade do uso de óleos naturais como agentes de produção de energia apareceu pela primeira vez com a invenção de motores de combustão interna por Rudolf Diesel na década

de 1890. Foi tanta a importância desse descobrimento que sua patente expandiu-se por toda Europa, sendo aplicada por primeira vez em 1895 nos Estados Unidos (DIESEL, 1898), mas só depois da crise mundial do petróleo na década de 1970 o uso dos óleos para a produção de biocombustíveis alcançou forte relevância, o que gerou um renovado interesse pelos combustíveis alternativos (VAN GERPEN, 2005).

Atualmente, a produção de biodiesel tem sido objeto de estudo em diversos países, devido ao fato de que a maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro (FERRARI *et al.*, 2005). O Brasil é um dos países mais comprometidos com o desenvolvimento do biodiesel, sendo o terceiro produtor de biodiesel no mundo (USDA, 2011), pois este biocombustível proporciona benefícios ambientais e financeiros, trazendo vantagens em relação à emissão de gases poluentes (NO_x e enxofre) e aumentando o segmento econômico da agricultura do Brasil (POUSA *et al.*, 2007).

É importante notar, que o mérito do biodiesel como uma alternativa ao diesel mineral, é que este combustível é não-tóxico, biodegradável, produzido internamente e de fonte renovável, e suas propriedades variam um pouco dependendo da matéria-prima e do tipo de álcool utilizado (MITTELBACH *et al.*, 1992 ; PETERSON *et al.*, 1997).

2.1.1. Fontes de Obtenção do Biodiesel

As fontes de matéria prima para produção de biodiesel podem ser bastante diversificadas; entre as mais típicas têm-se os óleos vegetais e gorduras animais, que são constituídos por triacilgliceróis, cuja composição é aproximadamente de 90% a 98% do óleo (BOBBIO, 1992; SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). Além dos triacilgliceróis, os óleos e gorduras contêm pequenas quantidades de outros componentes, como ácidos graxos livres, mono e diacilgliceróis, fosfatídeos, álcoois, hidrocarbonetos e vitaminas (SONNTAG, 1979). Esses componentes representam menos de 5% em óleos brutos, e menos de 2% após o refino; é por isso que os óleos

vegetais refinados podem ser representados hipoteticamente como uma mistura de triacilgliceróis para fins de cálculos (MORETTO e FETT, 1998).

Os triacilgliceróis são ésteres de ácidos carboxílicos esterificados com o glicerol, que podem ser iguais ou diferentes (triacilglicerol simples ou misto), como é apresentado na Figura 1.

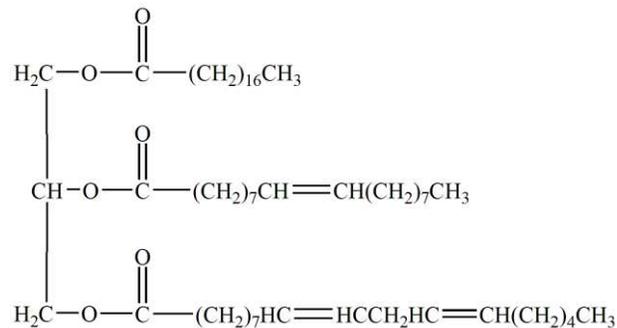


Figura 1- Estrutura típica de uma molécula de triacilglicerol (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).

Os triacilgliceróis que possuem altas proporções de ácidos graxos saturados têm pontos de fusão elevados e são sólidos a temperatura ambiente; esses triacilgliceróis conformam as denominadas gorduras. Por outro lado, os óleos estão conformados por triacilgliceróis constituídos majoritariamente por ácidos graxos insaturados ou poli-insaturados, tendo pontos de fusão muito baixos (BOBBIO, 1992). Os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais variam no comprimento de cadeia de carbono e apresentam diferentes graus de insaturação. Entre os ácidos graxos mais comuns presentes nos óleos vegetais estão os mostrados na Tabela 1.

Os óleos vegetais constituem a maior fonte de matéria prima para a produção de biodiesel, devido à sua alta disponibilidade. Alguns desses óleos, com suas respectivas composições prováveis em percentagem de ácidos graxos (m/m), podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 1 - Estruturas químicas dos ácidos graxos mais comuns presentes nos óleos vegetais

Ácidos Graxos	Estrutura*	Fórmula
Láurico	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Mirístico	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmítico	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Esteárico	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Araquídico	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Behenico	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Ligonocérico	24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Oléico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoléico	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Erúico	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂

Fonte : SRIVASTAVA e PRASAD (2000)
 *número de carbono: número de insaturações do ácido graxo.

Tabela 2 - Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais usados na produção de biodiesel (% w)

Acido Graxo	Tipo de Óleo					
	Soja	Palma	Canola	Coco	Algodão	Milho
10:0	-----	-----	-----	4,5-9,7	-----	-----
12:0	0,0-0,1	0,0-0,4	-----	44,0-51,0	0,0-0,2	-----
14:0	0,0-0,2	0,5-2,4	-----	13,0-20,6	0,6-1,5	0,0-0,3
16:0	2,3-13,3	32,0-47,5	1,5-6,0	7,5-10,5	21,4-26,4	7,0-16,5
18:0	2,4-6,0	3,5-6,3	1,0-2,5	1,0-3,5	2,0-1,5	1,0-3,3
18:1	17,7-30,08	36,0-53,0	52,0-66,9	5,0-8,2	14,7-21,7	20,0-43,0
18:2	49,0-57,1	6,0-12,0	16,1-31,0	1,0-2,6	46,7-58,2	29,0-62,5
18:3	2,0-10,5	0,0-0,6	6,4-14,1	0,0-0,2	0,0-0,4	0,5-1,5
20:0	0,1-0,6	0,2-0,7	-----	-----	0,0-0,5	0,0-0,5
22:0	0,3-0,7	-----	-----	-----	0,0-0,6	-----
22:1	0,0-0,3	-----	1,0-2,0	-----	0,0-0,3	-----
24:0	0,0-0,4	-----	-----	-----	0,0-0,1	-----

Fonte: KNOTHE *et al.* (2005)

O Brasil é um país que, por sua extensa área geográfica e seu clima tropical, favorece uma ampla diversidade de espécies vegetais oleaginosas, as quais podem servir como fonte de matéria prima para a produção de biodiesel; destacam-se dentre as principais matérias primas consideradas para o biodiesel as oleaginosas como o algodão, amendoim, dendê, girassol, mamona, pinhão manso e soja (SEBRAE, 2011). O óleo de soja ocupa uma posição mais

destacada para a produção do biodiesel no Brasil, por apresentar uma produção média anual de cerca de sete milhões de toneladas no 2010, adquirindo maior importância sobre os demais por ser o óleo com maior produção e consumo nacional (ABIOVE, 2011).

A soja é amplamente cultivada em vários países do mundo. Os principais produtores mundiais são os Estados Unidos, o Brasil, a Argentina e a China. No Brasil, as principais áreas produtoras estão nas regiões do Sul, Sudeste e Centro-oeste do País. Os Estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Mato Grosso e de Goiás são os principais produtores de soja do Brasil (FERRARI *et al.*, 2005).

A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo deriva-se do óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino (CANAKCI e VAN GERPEN, 2001); porém, todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triacilgliceróis, podem ser transformados em biodiesel. Cerca de 99% dos triacilgliceróis presentes no óleo de soja são compostos pelos ácidos graxos: esteárico, linoléico, palmítico, oléico e linolênico, como foi apresentado na Tabela 2. Não obstante, a utilização de um óleo em particular para produção de biodiesel depende de vários fatores, como disponibilidade local, viabilidade econômica, propriedades de armazenamento e seu desempenho como combustível (KNOTHE *et al.*, 2006). Desta forma, os países que mais produzem um óleo em particular, são os que o usam como matéria prima para produção de biodiesel (BAJPAI e TYAGI, 2006).

2.1.2. Processos de Produção de Biodiesel

Na produção do biodiesel são empregados diferentes processos, entre os quais têm-se: craqueamento térmico, microemulsificação, esterificação e transesterificação. Dentre esses, a transesterificação é o processo mais empregado industrialmente e será um conceito muito importante para o desenvolvimento deste trabalho. Este processo é composto de diferentes etapas como a preparação da matéria-prima, a reação de transesterificação, a separação de fases, a recuperação e desidratação do álcool e, por último, a purificação do biodiesel e a destilação da glicerina. O esquema deste processo pode ser observado na Figura 2.

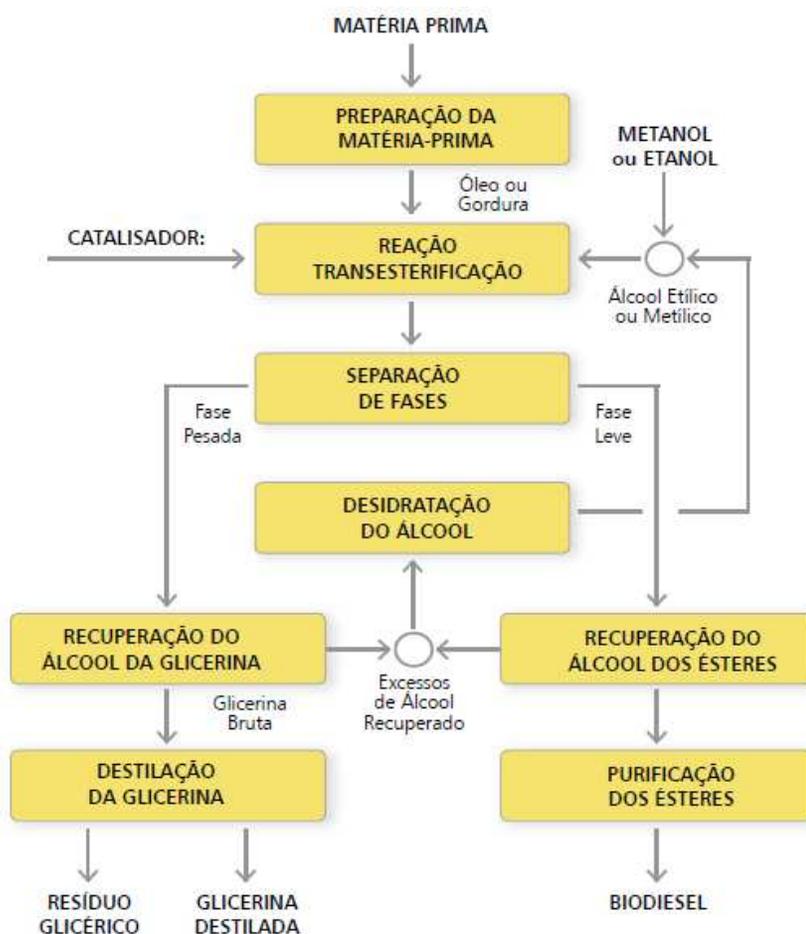


Figura 2 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel (SEBRAE, 2011)

2.1.2.1. Reação de Transesterificação

A transesterificação, também chamada alcoólise, é a reação química dos triacilgliceróis com álcoois para produzir ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) dependendo do tipo de álcool utilizado, e glicerol como subproduto. Um catalisador é normalmente usado para melhorar a taxa de reação e o rendimento. A reação requer excesso de álcool para aumentar a eficiência do processo de transesterificação (MEHER *et al.*, 2006; RAMADHAS *et al.*, 2005). Na Figura 3 é mostrada a reação geral da transesterificação, onde R representa a cadeia de carbono do álcool e R₁, R₂ e R₃ representam longas cadeias de carbonos, com ou sem ligações duplas dos ácidos carboxílicos presentes no triacilglicerol.

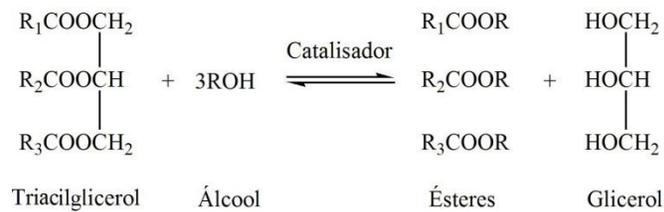


Figura 3 - Reação global da transesterificação

A reação da transesterificação é normalmente um processo de uma sequência de três etapas, as quais são reações reversíveis, em que os triacilgliceróis são convertidos passo a passo em diacilgliceróis, monoacilgliceróis, e finalmente em glicerol, como é verificado na Figura 4 (MARCHETTI *et al.*, 2007).

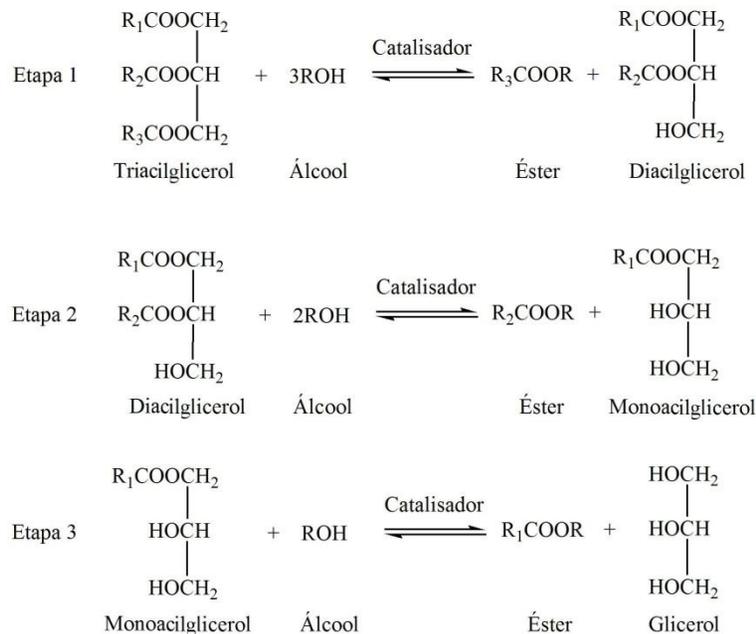


Figura 4 - Etapas da reação de transesterificação

A reação de transesterificação alcalina é bastante sensível a vários parâmetros, de modo que será incompleta, ou o rendimento será reduzido de forma significativa, se determinados parâmetros não são otimizados. Esses parâmetros incluem a quantidade de ácidos graxos livres, teor de água, razão molar de álcool:óleo, temperatura de reação, concentração do catalisador e tempo de agitação. Cada parâmetro é muito importante para obter um biodiesel de alta qualidade que atenda às normas regulamentares estabelecidas (SHARMA e SINGH, 2009). Mesmo assim, devido aos efeitos individuais e de interação existentes entre esses fatores que influenciam no

rendimento da reação, é difícil encontrar as condições ótimas para obtenção de um rendimento máximo em ésteres (RAMAMURTHI *et al.*, 1991).

Devido ao caráter reversível da reação, é usado um excesso de agente transesterificante (álcool primário) para aumentar a conversão da reação em ésteres e permitir a formação de uma fase separada de glicerol (NOUREDDINI e MEDIKONDURU, 1997). Porém, as baixas conversões podem ser devido à solubilidade limitada do óleo no álcool pela diferença de densidade destes compostos. Igualmente, para que resulte uma transesterificação satisfatória, os óleos devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres, pois esses ácidos graxos podem reagir com o catalisador alcalino durante o processo de transesterificação, formando produtos saponificados, diminuindo a eficiência de conversão (DORADO *et al.*, 2002).

Uma importante variável que afeta o rendimento de éster é a razão molar óleo:álcool. A estequiometria da reação requer três mols de álcool para cada mol de triacilglicerol, para obter três mols de éster e um mol de glicerol. Desse modo, se razões molares acima do valor ótimo são usadas, não melhorará o rendimento da reação; pelo contrário, dificultar-se-á a recuperação dos produtos (ésteres e glicerina), aumentando os custos do processo na recuperação do álcool (NÍVEA, 2006; FREEDMAN *et al.*, 1984). Uma razão óleo:álcool usada com bastante frequência por alguns pesquisadores é de 10:1, embora uma ótima razão molar pode variar de 6:1-13:1 (SHARMA *et al.*, 2008). No entanto, na atualidade, a razão molar comumente empregada para a transesterificação de óleos vegetais é de 6:1 para transesterificação ácida, e 9:1 para transesterificação alcalina; contudo, a razão molar ideal tem mostrado que varia um pouco dependendo do tipo de óleo e de sua acidez (SHARMA e SINGH, 2009). Razões elevadas de óleo:álcool (40:1) somente são necessárias quando a reação é levada a cabo em condições supercríticas (MADRAS *et al.*, 2004).

Outro parâmetro importante que influi na reação de transesterificação é o tipo de catalisador, pois a eficiência da reação depende da quantidade de catalisador empregada; assim, uma quantidade muito pequena de catalisador provocaria reação incompleta, enquanto uma quantidade elevada provocaria a formação de sabão (SHARMA e SINGH, 2009). A maioria dos catalisadores podem ser de caráter ácido (ácido clorídrico, ácido sulfúrico e trifluoreto de boro)

ou alcalino (metóxido de sódio, hidróxido de potássio e hidróxido de sódio). O ácido sulfúrico é o catalisador comumente utilizado durante a transesterificação ácida, enquanto o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio são os catalisadores mais utilizados para a transesterificação alcalina (SHARMA *et al.*, 2008). Cada catalisador possui sua capacidade catalítica e sua limitação (LIU, 1994). Além disso, os catalisadores ácidos são lentos em comparação aos catalisadores básicos (GERPEN, 2005); em consequência disso, estes últimos comercialmente são mais utilizados, até por serem menos corrosivos para os equipamentos industriais (FREEDMAN e PRYDE, 1982).

Os catalisadores podem ser tanto heterogêneos quanto homogêneos; os catalisadores homogêneos têm sido usados a um nível industrial para a produção de biodiesel; no entanto, têm algumas desvantagens na sua aplicação. Esses catalisadores devem ser removidos do produto final com repetidas lavagens de água destilada, que dão origem à geração de águas residuais. Por isso, os catalisadores heterogêneos têm sido utilizados para superar essas desvantagens, já que podem ser separados da mistura de reação e serem reutilizados (SHARMA e SINGH, 2009). Hoje existe um crescente desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel porque, como mencionado, esses catalisadores proporcionam uma drástica simplificação da reação de transesterificação e da etapa de purificação dos produtos. Além disso, o uso de catalisadores heterogêneos não produz sabão através da saponificação dos ácidos graxos livres e saponificação de triacilgliceróis (VICENTE *et al.*, 2004).

Da mesma forma que a razão molar álcool:óleo e o tipo de catalisador, a temperatura é também um parâmetro que influencia na reação de transesterificação, especialmente na velocidade de reação. Esta reação normalmente acontece a uma temperatura próxima ao ponto de ebulição do álcool, sob uma pressão ligeiramente maior à atmosférica para garantir que a reação terá lugar em estado líquido, geralmente em presença de catalisador (MARCHETTI *et al.*, 2007). Além disso, temperaturas muito altas também podem favorecer a saponificação e, portanto devem ser evitadas (RAMADHAS *et al.*, 2005). Rashid e Anwar (2008) avaliaram o efeito da temperatura na reação de transesterificação do óleo de soja refinado com metanol, com uma razão molar 6:1 e 1% de hidróxido de sódio, obtendo que, após 5 minutos de reação. Os rendimentos de

ésteres a 65, 50 e 35 °C foram 68, 65 e 63,5%. Porém, após 2 horas nas mesmas temperaturas, obteve-se 96, 93,2 e 90,6% de conversão, respectivamente.

2.1.2.2. Álcoois usados na transesterificação

Entre os álcoois que são usados no processo de transesterificação estão os álcoois de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol, butanol, etc. O metanol e o etanol são os mais utilizados devido às suas vantagens químicas e físicas (polaridade e cadeia curta) (MA e HANNA, 1999). Segundo Ma *et al.* (1998) quando a transesterificação de óleo de soja com metanol, etanol ou butanol é executada, 96-98% de éster pode ser obtido após uma hora de reação. No entanto, o metanol é o preferido entre os demais álcoois de cadeia curta devido a seu baixo custo; a maioria dos países produtores de biodiesel no mundo utilizam este álcool, embora seja tóxico. Por enquanto, o uso do etanol na transesterificação encontra-se em fase de estudo, e embora esse álcool não tenha muita preferência por causa de sua baixa reatividade em comparação com o metanol, tem qualidades para ser utilizado na produção do biodiesel (DEMIRBAS, 2007).

A produção de etanol já está consolidada no Brasil por causa da extensa área disponível para a produção de cana de açúcar, pelo que existe um grande interesse na produção de biodiesel a partir desse álcool (SILVA *et al.*, 2011 ; MOREIRA e GOLDEMBERG, 1999). Além disso, o etanol apresenta menores riscos de incêndio, é menos tóxico do que o metanol e, é considerado ambientalmente mais correto (ISSARIYAKULA *et al.*, 2007). Não obstante, o uso do etanol implica que este seja isento de água, o que encarece a matéria prima. Por outro lado, é importante dizer que a produção de biodiesel pela rota etílica apresenta dificuldades no momento de purificar o produto, devido à maior afinidade dos ésteres etílicos com o glicerol do que os ésteres metílicos. Em consequência disso, os custos de produção de biodiesel etílico são maiores do que os do metílico (ENCINAR *et al.*, 2007).

2.1.2.3. Separação de fases

Uma vez atingidas as condições de equilíbrio após a reação de transesterificação, o sistema final é composto por duas fase: uma fase pesada, a qual está composta principalmente por

glicerina, e uma fase leve que está constituída majoritariamente por uma mistura de ésteres, embora ambas as fases possuam excesso do álcool utilizado e impurezas (SIVAPRAKASAM e SARAVANAN, 2007). Sendo assim, é necessária uma etapa de purificação, em que o principal objetivo é remover os ésteres da mistura a baixo custo e assegurar um produto de alta pureza e que possa cumprir com as normas estabelecidas pela lei (MA e HANNA, 1999). Neste ponto, a predição do comportamento de fases, a qual será uns dos focos deste trabalho, é extremamente importante devido à sua grande variedade de aplicações em processos de separação.

2.2. FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS

2.2.1. Equilíbrio Termodinâmico

O equilíbrio é uma condição estática, com ausência de qualquer tendência a modificações, em uma escala macroscópica, de um sistema com o tempo. Um sistema em equilíbrio pode ser descrito como aquele no qual todas as forças estão completamente equilibradas. Portanto, o equilíbrio termodinâmico é caracterizado pela inexistência de qualquer força motriz para transporte de massa, energia ou quantidade de movimento (SMITH *et al.*, 2001). Segundo Prausnitz *et al.* (1986), quando duas fases são colocadas em contato, elas tendem a trocar seus componentes até que a composição de cada fase atinja um valor constante; quando esse estado é alcançado, diz-se que foi atingido o estado de equilíbrio. Nesse estado, as composições dos componentes na mistura dependem de muitas variáveis, como temperatura, pressão, natureza química e concentração inicial das substâncias.

2.2.2. Equilíbrio de fases e químico combinado

As condições necessárias para a determinação do equilíbrio químico e de fases combinados podem ser formuladas através das seguintes restrições (SANDLER, 1999):

$$T^1 = T^2 = \dots = T^{NF} \quad (01)$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^{NF} \quad (02)$$

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^{NF} \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (03)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} \nu_i^j \cdot \mu_i^k = 0 \quad M = 1, 2, \dots, NC \quad k = 1, 2, \dots, NF \quad (04)$$

Em que i representa as diferentes espécies químicas (NC), k é uma determinada fase (NF), j representa o índice de uma reação química, M é o número de reações químicas independentes, ν_i^j é o coeficiente estequiométrico do componente i na reação j e, μ_i^k é o potencial químico de um componente i em uma fase determinada. Esse potencial químico é a força motriz responsável pela transferência de massa entre as fases que buscam o estado de equilíbrio.

Geralmente trabalha-se na situação de pressão e temperaturas constantes, de tal forma que as condições dadas pelas Equações (1) e (2), são automaticamente satisfeitas. Portanto, a única condição necessária para o equilíbrio neste caso é que o potencial químico de um componente em uma fase deve ser igual ao potencial químico deste mesmo componente em quaisquer das demais fases (Equação 3). Além disso, é necessário que o balanço de massa de cada espécie seja respeitado, de acordo com a estequiometria das reações envolvidas (Equação 4). Essas condições, embora necessárias, não são suficientes; uma condição suficiente para o equilíbrio é dada pela energia de Gibbs (G), que deve ser um mínimo em relação a todas as modificações possíveis do sistema, na temperatura T e na pressão P do sistema (SANDLER, 1999):

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (05)$$

Este critério de equilíbrio fornece um método para o cálculo do equilíbrio químico e de fases para um sistema multifásico, multicomponente, isotérmico e isobárico através da minimização da função de Gibbs, o qual será o foco deste trabalho.

Esta metodologia, em conjunto com métodos de otimização, tem sido utilizada por vários pesquisadores para o cálculo de equilíbrio de fases. White *et al.* (1958) foi um dos pioneiros neste

campo; o autor usou a minimização da energia de Gibbs envolvendo uma série de sistemas ideais. Em 1979, Gautam e Seider aplicaram o algoritmo de programação quadrática de Wolfe para determinar a distribuição de composições em sistemas multifásicos em equilíbrio. No entanto, o método apresentou problemas, com surgimentos de mínimos locais que impossibilitavam a predição da distribuição correta das fases.

Em 1982, um novo método foi proposto por Castillo e Grossmann para o cálculo simultâneo de equilíbrio de fases e químico pela minimização da energia de Gibbs, em que uma abordagem de programação não-linear foi utilizada, permitindo determinar o número e a identidade das fases em equilíbrio, assim como as composições de cada componente em cada fase. Com essa abordagem, qualquer modelo termodinâmico que possa prever fugacidades pode ser facilmente incorporado ao método.

McDonald e Floudas (1994) mostraram que, quando a fase líquida é modelada pela equação UNIQUAC, a minimização da energia de Gibbs tende para mínimos locais devido à alta não convexidade desta equação. No entanto, eles demonstraram que essa equação pode ser reescrita para facilidades de cálculo como a diferença de duas funções convexas; desta forma, usaram uma variante do algoritmo *branch and bound* de Falk e Soland (1969) para obter soluções globais na minimização da energia de Gibbs. Além disso, usaram o algoritmo de otimização global de Floudas e Visweswaram (1990, 1993) quando a fase líquida pode ser modelada pela equação NRTL (MCDONALD e FLOUDAS, 1995a). Também mostraram que as funções das energias de Gibbs, quando a fase líquida é modelada pelas equações UNIFAC, Wilson, Wilson modificado e ASOG, podem ser transformadas para usar os algoritmos acima mencionados e encontrar o ótimo global (MCDONALD e FLOUDAS, 1995b). Em vista disso, McDonald e Floudas (1995c) apresentaram GLOPEQ (*Global Optimization for the Phase and chemical Equilibrium problem*) com o objetivo de obter soluções para equilíbrio químico e de fases, independente dos pontos de partida assumidos e garantindo que o ótimo global seja atingido, nos casos que a fase vapor é assumida ideal e em que a fase líquida ou fases líquidas podem ser modeladas pelas equações NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, Wilson, Wilson modificado e ASOG.

Outros pesquisadores têm utilizado métodos estocásticos ao invés de métodos determinísticos para resolver o problema da minimização da função de Gibbs. Zhu e Xu (1999) e

Zhu *et al.* (2000) usaram o algoritmo SA (*Simulated Annealing*) quando as fases líquidas são modeladas pelas equações NRTL e UNIQUAC, para o cálculo do mínimo global da função de Gibbs. Brancaglião de Jesus (2007) desenvolveu os algoritmos SIMAN-NRTL e SIMAN-UNIQUAC na linguagem Fortran, usando a técnica usada por Zhu *et al.* (2000) para o cálculo de equilíbrio de fases em diversos sistemas contendo ácidos graxos, avaliando a robustez e confiabilidade do método

Nos últimos anos, alguns trabalhos relevantes foram realizados para a minimização da função de Gibbs. Souza (2004) aplicou vários modelos na forma de programação matemática para o cálculo de equilíbrio químico e de fases para uma mistura de hidrocarbonetos, em que considerou o comportamento ideal da mistura, tanto na fase gasosa como na fase líquida, a pressões baixas ou moderadas. Rossi (2006) e Rossi *et al.* (2009) apresentaram duas metodologias para o cálculo do equilíbrio químico e de fases, minimizando a energia de Gibbs. A primeira metodologia foi a implementação direta do problema, utilizando a programação não-linear para os modelos termodinâmicos convexos, e a segunda metodologia foi a linearização da função de Gibbs para garantir a localização do ótimo global quando são empregados modelos termodinâmicos convexos e não convexos; do mesmo modo, usaram duas abordagens para o problema de equilíbrio: uma γ - ϕ , em que utilizaram as equações de Wilson, NRTL e UNIQUAC, e outra ϕ - ϕ , onde utilizaram a equação cúbica de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática de van der Waals tipo II.

Silva *et al.* (2008) aplicaram várias técnicas de otimização para obter a mais favorável ao cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados para processos com gás de síntese. Rossi *et al.* (2010) testaram métodos de otimização ao problema de equilíbrio químico e de fases mediante a minimização da energia de Gibbs e a maximização de entropia em vários sistemas multicomponentes e reativos. Também fizeram uma análise de convexidade da equação de Wilson a fim de garantir o ponto de mínimo global. Voll *et al.* (2011) usaram os modelos termodinâmicos UNIFAC e Wilson modificado para a análise da reação de esterificação de ácidos graxos mediante a minimização da energia de Gibbs.

Toda esta revisão bibliográfica indica que a metodologia de minimização de energia de Gibbs para o cálculo de equilíbrio químico e de fases combinado mostra-se robusta e confiável

para a previsão da formação das fases e de sua composição para sistemas com ou sem reação química. Além disso, uma boa abordagem conceitual desta metodologia de minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados pode ser encontrada em Smith e Missen (1982).

2.2.3. Modelos Termodinâmicos

A uma temperatura fixa, a energia de Gibbs molar de excesso (g^E) depende da composição da mistura e, em menor grau, da pressão. Assim, o efeito da pressão sobre g^E só é considerado para pressões altas. A pressões baixas ou moderadas, longe das condições críticas, o efeito da pressão é suficientemente pequeno para poder ser desprezado (PRAUSNITZ *et al.*, 1986). Portanto, os modelos termodinâmicos para a energia de Gibbs molar em excesso só dependem da composição da mistura. Esses modelos são baseados em teorias distintas, como os modelos de Margules e Van Laar (NOVAK *et al.*, 1987; SANDLER, 1999), os quais são modelos baseados no conceito de solução aleatória.

Alguns outros modelos, como o modelo de Wilson (WILSON, 1964), o modelo *Non-Random Two Liquids* - NRTL (RENON e PRAUSNITZ, 1968) e o modelo *UNIversal QUAsi Chemical* - UNIQUAC (ANDERSON e PRAUSNITZ, 1978), estão baseados no conceito da composição local. Contudo, estes são modelos bastante flexíveis a parâmetros ajustáveis, sendo muito dependentes da qualidade dos dados experimentais. Dentre esses modelos, o modelo de Wilson apresenta bons resultados para o equilíbrio líquido-vapor, mas não é capaz de representar o equilíbrio líquido-líquido. Os modelos NRTL e UNIQUAC são muito utilizados para representar o equilíbrio líquido-líquido, e também podem ser usados para representar o equilíbrio líquido-vapor. Nos casos particulares de equilíbrio líquido-líquido-vapor não pode ser usado o modelo de Wilson, portanto utilizam-se os modelos NRTL e UNIQUAC (SMITH *et al.*, 2001).

Em outra linha encontram-se os modelos preditivos fundamentados na teoria de contribuição de grupo, como o *UNIversal Quasi Chemical Functional-Group Activity Coefficients* – UNIFAC original (FREDENSLUND *et al.*, 1975), com atualizações, revisões e extensões apresentadas por Skjold-Jorgensen *et al.* (1979), Magnussen *et al.* (1981), Gmehling *et al.* (1982), Macedo *et al.* (1983) e Tiegs *et al.* (1987). Além desse método, existe o *Analytical*

Solution of Groups - ASOG (KOJIMA e TOCHIGI, 1979), onde os coeficientes de atividade são calculados através da contribuição de vários grupos da molécula. Estes modelos apresentam restrições relacionadas aos parâmetros de interação entre grupos, visto que são oriundos de um banco de dados que não considera as particularidades de cada sistema de forma específica.

Modificações desses métodos têm sido expostas como uma boa alternativa ao cálculo dos coeficientes de atividade, por exemplo, o modelo UNIFAC Dortmund (WEIDLICH e GMEHLING, 1987; GMEHLING *et al.*, 1993; GMEHLING *et al.*, 1998; GMEHLING *et al.*, 2002) apresenta alterações com a introdução de coeficientes empíricos ao termo combinatório e ao parâmetro de interação, permitindo que este varie com a temperatura. Tais modificações irão ajudar a melhorar a predição de dados experimentais devido ao maior número de parâmetros ajustáveis; além disso, existem ainda alterações nos modelos baseadas em mecânica estatística que fornecem uma melhor predição de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias (LEE e SANDLER, 1987). A seguir será apresentada uma breve descrição dos modelos utilizados nesta pesquisa.

2.2.3.1. Modelo NRTL

O modelo NRTL também está baseado no conceito da composição local e é aplicável a sistemas de miscibilidade parcial. A ideia básica da composição local é que ela não é uniforme através da mistura; para esta consideração foi introduzida uma não aleatoriedade no modelo de mistura de líquidos (SMITH *et al.*, 2001).

$$\frac{g^E}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot \left[\sum_{j=1}^{NC} \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_j / \sum_{k=1}^{NC} G_{ki} \cdot x_k \right] \quad (06)$$

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{jj})}{R \cdot T} = \frac{A_{ij}^{NRTL}}{R \cdot T} \quad (07)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}) \quad (08)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (09)$$

Sendo α_{ij} e A_{ij}^{NRTL} parâmetros ajustáveis do modelo NRTL.

O significado de g_{ij} está relacionado com as diferenças de energia características, ou seja, são parâmetros de energia característicos das interações $i - j$. Enquanto o parâmetro α_{ij} está relacionado com a não-randomicidade (ou não-aleatoriedade) da mistura, quer dizer, os componentes na mistura não se distribuem aleatoriamente, mas seguem um padrão ditado pela composição local. No caso de $\alpha = 0$, a mistura é completamente aleatória, e o modelo NRTL se reduz ao modelo de Margules de 2 sufixos.

2.2.3.2. Modelo UNIQUAC

A equação UNIQUAC para g^E consiste em duas partes: uma parte combinatória e uma residual; o termo combinatório descreve as contribuições entrópicas dos componentes e depende apenas da composição, do tamanho e forma das moléculas, pelo que necessita apenas de dados do componente puro, enquanto o termo residual expressa as forças responsáveis pela entalpia de mistura e depende das forças intermoleculares, de onde aparecem os parâmetros ajustáveis do modelo (SMITH *et al.*, 2001).

$$\frac{g^E}{R \cdot T} = \frac{g_{comb}^E}{R \cdot T} + \frac{g_{res}^E}{R \cdot T} \quad (10)$$

$$\frac{g_{comb}^E}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot \sum_{i=1}^{NC} q_i \cdot x_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (11)$$

$$\frac{g_{res}^E}{R \cdot T} = - \sum_{i=1}^{NC} q_i \cdot x_i \cdot \ln \left(\sum_{j=1}^{NC} \theta_j \cdot \tau_{ji} \right) \quad (12)$$

Assim, a equação para o modelo UNIQUAC é:

$$\frac{g^E}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot \sum_{i=1}^{NC} q_i \cdot x_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - \sum_{i=1}^{NC} q_i \cdot x_i \cdot \ln \left(\sum_{j=1}^{NC} \theta_j \cdot \tau_{ji} \right) \quad (13)$$

$$\theta_i = q_i \cdot x_i / \sum_{i=1}^{NC} q_i \cdot x_i \quad (14)$$

$$\Phi_i = r_i \cdot x_i / \sum_{i=1}^{NC} r_i \cdot x_i \quad (15)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{(u_{ij} - u_{jj})}{R \cdot T} \right) = \exp \left(-\frac{A_{ij}^{UNQUAC}}{R \cdot T} \right) \quad (16)$$

Sendo q_i e r_i constantes da estrutura molecular dos componentes puros, e dependem do tamanho da molécula e da área superficial da mesma, z é chamado de índice de coordenação e toma um valor de 10. Enquanto $(u_{ij} - u_{jj})$ são energias características de interação, que dependem pouco da temperatura.

O modelo UNQUAC é aplicável a uma grande variedade de misturas líquidas não-eletrolíticas, contendo componentes polares e não polares, incluindo sistemas de miscibilidade parcial (SMITH *et al.*, 2001).

2.2.3.3. Modelo UNIFAC

De forma geral, o modelo UNIFAC é um método de contribuição de grupos que propicia o cálculo de propriedades termodinâmicas de muitas substâncias através do conhecimento de poucos grupos que o compõem. Este modelo foi proposto por Fredenslund *et al.* (1975) para prever o coeficiente de atividade e, é baseado no modelo UNQUAC. No Anexo A são dadas as expressões do coeficiente de atividade do modelo. A função da energia de Gibbs em excesso é composta de duas contribuições: uma parte combinatória que representa as diferenças de tamanho das moléculas e, possui parâmetros geométricos “r” e “q” provenientes de uma

biblioteca de dados; e um termo residual que considera as interações moleculares entre os grupos que formam o componente.

A energia de Gibbs molar em excesso para a parte combinatória é dada pela Equação 11, e para a parte residual é dada por:

$$\frac{g_{res}^E}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot \ln \gamma_i^{res} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot \sum_{l=1}^{NG} v_{li} \left\{ \ln \Gamma_l - \ln \Gamma_l^{(i)} \right\} \quad (17)$$

Em que v_{li} , Γ_l e $\Gamma_l^{(i)}$ são definidos no Anexo A. A energia de Gibbs molar de excesso é dada pelo somatório da parte residual e combinatória, como segue:

$$\frac{g^E}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot \left\{ -\ln x_i + \left[1 - \frac{z}{2} q_i \right] \cdot \ln \Phi_i + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \theta_i + \sum_{l=1}^{NG} v_{li} \left\{ \ln \Gamma_l - \ln \Gamma_l^{(i)} \right\} \right\} \quad (18)$$

2.2.4. Estimativa de Parâmetros

O uso de vários modelos termodinâmicos para a energia de Gibbs em excesso requer conhecimento de certos parâmetros de interação binária entre os componentes; assim, faz-se necessário algum procedimento para a determinação dos parâmetros do modelo que melhor ajustam os dados experimentalmente.

Geralmente, a obtenção dos parâmetros de um modelo depende principalmente da definição de uma função objetivo adequada, que represente os desvios entre a predição do modelo e os dados experimentais, os quais se deseja que sejam os menores possíveis. Esta função objetivo pode ser apresentada de diferentes formas, sendo normalmente formulada com base na função de desvios de mínimos quadrados (HILLESTAD *et al.*, 1989; EDGAR *et al.*, 2001; COSTA *et al.*, 2000). Ou ainda, quando são conhecidos os erros de medição na região experimental, utiliza-se a formulação baseada na função de máxima verossimilhança (ANDERSON *et al.*, 1978 ; NIESEN e YESAVAGE, 1989 ; STRAGEVITCH, 1997). Assim, Ricker (1984) comparou o desempenho da função de mínimos quadrados e a de máxima verossimilhança na estimativa de parâmetros,

definindo a função de máxima verossimilhança como mais eficiente quando se conhece o comportamento dos erros experimentais.

Nesse contexto, um aspecto importante que influencia na obtenção dos parâmetros é a técnica utilizada na minimização da função objetivo, pois requer a solução de um problema de otimização não-linear e geralmente não convexo, dependendo do tipo de modelo envolvido, e consequentemente possui muitos ótimos locais. Desta forma podem ser usados métodos determinísticos ou estocásticos de otimização global para a estimação de parâmetros termodinâmicos. Por conseguinte, vários pesquisadores têm aplicado métodos estocásticos de otimização global para estimar os parâmetros de interação de diferentes modelos e equações termodinâmicas, a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases. Assim, Stragevitch (1997) aplicou um método baseado no princípio de máxima verossimilhança para determinar parâmetros do equilíbrio líquido-líquido, em uma forma generalizada para usar um número qualquer de restrições implícitas. Gau *et al.* (2000) apresentaram uma técnica usando o método dos mínimos quadrados para a estimação não-linear de parâmetros de interação binária, baseada na análise intervalar; os autores aplicaram essa técnica para estimar parâmetros binários do equilíbrio líquido-vapor, e comparar com dados experimentais publicados na *DECHEMA Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, e demonstraram que os valores reportados para os parâmetros de interação binários correspondem apenas a mínimos locais. Simoni *et al.* (2007) empregaram também o método de otimização da análise intervalar para determinar parâmetros de interação a partir de dados experimentais de solubilidade mútua de sistemas binários líquido-líquido. Kosuge e Iwakabe (2005) determinaram parâmetros do equilíbrio líquido-líquido por um novo método, onde os parâmetros de misturas binárias parcialmente miscíveis são inicialmente determinados a partir dos dados pseudo-binários do equilíbrio líquido-líquido que são obtidos a partir dos dados do equilíbrio líquido-líquido ternário, e depois os parâmetros restantes do ELL dos sistemas ternários são determinados.

Outros pesquisadores têm preferido usar métodos estocásticos ao invés de métodos determinísticos para a estimação de parâmetros termodinâmicos, como Bonilla-Petriciolet *et al.* (2007) que aplicaram o algoritmo de *Simulated Annealing* ao método de mínimos quadrados e máxima verossimilhança para determinar parâmetros no equilíbrio líquido-vapor. Álvarez *et al.* (2008) usaram duas versões da técnica estocástica de otimização global do algoritmo genético

para o ajuste de parâmetros. Os programas MyGA (software comercial do algoritmo genético) e mMyGA modificado na UNICAMP foram avaliados e comparados para os problemas de equilíbrio líquido-vapor. Os resultados mostraram que o mMyGA modificado é geralmente mais preciso e confiável do que o MyGA original.

2.2.5. Estimativa das Propriedades Termodinâmicas

Para o cálculo do equilíbrio químico e de fases mediante a minimização direta da energia de Gibbs, geralmente faz-se necessário o conhecimento de algumas propriedades termoquímicas de todas as substâncias no sistema em análise, como a capacidade calorífica, a entalpia e a energia de Gibbs padrão de formação e também a pressão de saturação; porém, nem sempre é possível encontrar valores experimentais na literatura dessas propriedades para os compostos de interesse. De modo que, quando não é possível fazer as medidas experimentais necessárias para obter ditas propriedades, métodos de estimação são geralmente empregados nesta e em outras situações semelhantes.

Os métodos de estimação de tais propriedades dos componentes puros geralmente estão baseados em métodos de contribuição de grupo. Esses tipos de métodos usam informações estruturais básicas da molécula química, como uma lista simples de grupos funcionais, acrescentando parâmetros para esses grupos, e o cálculo das propriedades termofísicas, termoquímicas e de transporte é feito em função da soma dos parâmetros de cada grupo. Embora uma boa concordância possa ser observada entre as estimativas destas propriedades e os dados experimentais, a precisão depende do tipo de método usado para a predição e da complexidade da molécula (POLING *et al.*, 2001).

2.2.5.1. Métodos de Cálculo das Propriedades

Existem diferentes métodos de contribuição de grupos disponíveis na literatura para a estimação de propriedades termodinâmicas. Entre alguns desses métodos, e que foram usados neste trabalho, têm-se: o método de Joback (JOBACK e REID, 1987; POLING *et al.*, 2001), o método de Benson (POLING *et al.*, 2001), o método de Gani (CONSTANTINOU e GANI 1994) e o método desenvolvido por Ceriani para o cálculo da pressão de saturação de compostos graxos (CERIANI e MEIRELLES, 2004).

O método de Joback é uma extensão do método de Lydersen (1955) e é um dos métodos de contribuição de grupo mais tradicionais para o cálculo de propriedades termofísicas, já que é muito simples e pode ser usado para a estimação de uma grande variedade de propriedades do composto puro e do gás ideal, como por exemplo, propriedades críticas, pontos normais de ebulição e de fusão, capacidade calorífica do gás ideal, entalpia de fusão, entalpia e energia de Gibbs padrão de formação, entre outras, sendo de interesse neste trabalho só a capacidade calorífica, a entalpia e a energia de Gibbs padrão de formação. Esse método foi aplicado por Poling *et al.* (2001) a fim de estimar a entalpia padrão de formação de mais de 300 compostos, a energia de Gibbs padrão de formação de quase 300 compostos, e a capacidade calorífica do gás ideal a várias temperaturas para 250 compostos, apresentando um desvio médio entre o valor estimado e os dados experimentais disponíveis, em torno de 10%, 13% e 3% para a entalpia padrão de formação, energia de Gibbs padrão de formação e a capacidade calorífica respectivamente.

O método de Gani é baseado nos grupos UNIFAC (POLING *et al.*, 2001), onde a estimativa é realizada em dois níveis: um nível básico, que utiliza contribuições de grupos de primeira ordem e um nível superior, que utiliza um pequeno conjunto de grupos de segunda ordem. Este método é capaz de distinguir configurações especiais, tais como isômeros, vários grupos localizados próximos um do outro, estruturas de ressonância, etc. Devido às contribuições de segunda ordem (CONSTANTINOU e GANI, 1994) o método de Gani pode ser usado para previsão da temperatura normal de ebulição, da temperatura normal de fusão, propriedades críticas, entalpia padrão de vaporização, entalpia e energia de Gibbs padrão de formação. Constantinou e Gani (1994) fizeram testes para cerca de 350 substâncias com média de erros absolutos de $4,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a energia de Gibbs padrão de formação e de $5,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a entalpia padrão de formação. Poling *et al.* (2001), também testaram este método para o cálculo da entalpia e a energia de Gibbs padrão de formação de quase 280 substâncias, encontrando desvios médios em torno de 12% e 8%, os quais são muito maiores do que os desvios apresentados por Constantinou e Gani (1994).

O método de Benson é ainda mais complexo, porém mais preciso, que considera não apenas a contribuição de cada grupo funcional, mas também a interação de um grupo com os seus vizinhos (POLING *et al.*, 2001). Com este método só é possível estimar diretamente a entalpia

padrão de formação, a entropia padrão e capacidade calorífica do gás ideal, podendo, a partir destas propriedades, e mediante relações termodinâmicas, estimar-se a energia de Gibbs padrão de formação, entre outras propriedades de reação que não são do interesse neste trabalho. Uma limitação deste método é que, para determinados grupos de interesse, não estão disponíveis os parâmetros de contribuição (COHEN e BENSON, 1993).

Poling *et al.* (2001) compararam esses três métodos de contribuição de grupo na previsão da capacidade calorífica do gás ideal, a entalpia e a energia de Gibbs padrão de formação, concluindo que o método de Benson proporciona as melhores estimações para a entalpia e a energia de Gibbs padrão de formação; enquanto à capacidade calorífica, todos os métodos apresentaram similar precisão, mas o método de Benson foi o que apresentou menor desvio. Lapuerta *et al.* (2010) determinaram a entalpia padrão de formação de uma grande variedade de ésteres etílicos e metílicos por diferentes métodos de contribuição de grupo e também mediante a ferramenta computacional Gaussian-3. Estes autores fizeram uma comparação com alguns dos dados experimentais disponíveis na literatura para os compostos estudados, concluindo que os valores obtidos mediante o Gaussian-3, e o método de Benson foram os que mais perto estiveram dos dados experimentais, apresentando menor desvio médio, embora o cálculo através do Gaussian-3 requereu tempos computacionais grandes quando comparado com os métodos de contribuição de grupos.

Ceriani e Meirelles (2004) apresentaram um novo método de contribuição de grupo para a predição da pressão de saturação de compostos graxos, pelo qual foram ajustados os parâmetros do modelo com dados da literatura de cerca de 1300 substâncias contendo ácidos graxos saturados e insaturados, ésteres de ácidos graxos, álcoois e triacilgliceróis. Nesse mesmo trabalho este método foi usado junto com o modelo UNIFAC para estimar dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias e multicomponentes de compostos graxos, apresentando uma precisão razoável. No Anexo B, apresentam-se as equações utilizadas para o cálculo das propriedades com os métodos descritos acima, que foram empregados neste trabalho.

2.3. PRINCÍPIOS DE OTIMIZAÇÃO

A formulação de qualquer problema é talvez o passo mais crucial na otimização, e requer a identificação de elementos essenciais de declarações conceituais para organizá-los em uma forma matemática (EDGAR *et al.*, 2001). Tal representação é realizada com ajuda da programação matemática, por meio de modelos matemáticos que representam o problema de interesse (HILLIER e LIEBERMAN, 1995). Modelos matemáticos são empregados em todas as áreas da ciência e da engenharia, além de ter importância em qualquer processo de otimização. Os modelos matemáticos estão compostos por equações e restrições, que surgem porque o processo deve descrever os limites físicos das variáveis, as relações empíricas e as leis físicas que se aplicam ao problema específico (EDGAR *et al.*, 2001). No entanto, um mesmo problema pode ser formulado de várias formas diferentes, e algumas dessas formas podem tornar a resolução do modelo complicada, ineficiente e sem garantias de se encontrar a melhor solução possível; portanto, é fundamental desenvolver um modelo que seja preciso o suficiente para os fins desejados, e que tenha uma estrutura adequada para que sua resolução seja mais eficiente e atinja os objetivos pretendidos (GUIRARDELLO, 2006).

Segundo Hillier e Lieberman (1995) e Bazaraa *et al.* (2006), um modelo a ser otimizado pode ser dividido basicamente em quatro partes: a função objetivo, as variáveis, as restrições e os parâmetros. A função objetivo é a quantidade que se deseja maximizar ou minimizar, e é expressa como uma função matemática das variáveis de decisão e depende de cada problema em particular. As restrições são expressas como relações matemáticas entre as quantidades do modelo que limitam a escolha dos valores para a função objetivo; essas relações poder ser equações, inequações ou condições lógicas. Como exemplos de restrições têm-se as equações do modelo do processo, balanços de massa ou energia, restrições operacionais, restrições ambientais, demandas, etc. As variáveis são as quantidades que podem ter seus valores mudados em um determinado problema de otimização para se encontrar o valor de máximo ou de mínimo em uma função objetivo. Em um modelo podem-se ter variáveis contínuas, inteiras ou uma mistura entre as duas; citando-se como exemplos de variáveis: vazões, fluxo de energia, número de trocadores de calor, etc. Por último, o modelo deve ter parâmetros, os quais são quantidades que permanecem constantes dentro do problema de otimização; alguns parâmetros encontrados

comumente nos problemas de engenharia podem ser custos unitários, propriedades físicas, algumas condições de operação, etc.

Após o modelo matemático ser formulado para o problema em consideração, a próxima etapa para um estudo de otimização é desenvolver um procedimento que ajude a encontrar os valores das variáveis de decisão que maximizam ou minimizam a função objetivo que representa o problema do modelo e, geralmente, um algoritmo padronizado é aplicado para tal fim (HILLIER e LIEBERMAN, 1995). Atualmente existem pacotes computacionais que têm disponíveis uma grande variedade de algoritmos de programação matemática para encontrar a solução ótima de um problema de otimização, como é o software comercial GAMS, o qual será utilizado neste trabalho.

2.3.1. Programação Não-Linear (PNL)

A programação não-linear é uma parte da programação matemática, que tem por objetivo proporcionar uma série de técnicas para a determinação de valores ótimos de uma função objetivo entre um determinado conjunto de oportunidades. Uma condição necessária na programação não-linear é que uma ou mais das funções do problema (função objetivo, restrições de igualdade ou de desigualdade) seja não-linear (GRIVA *et al.*, 2009).

Um modelo de programação não-linear pode ser escrito em sua forma geral da seguinte forma (EDGAR *et al.*, 2001):

$$\text{Minimizar } f(x) \quad x = (x_1, \dots, x_N) \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \text{Sujeito a } h_i(x) &= b_i \quad i = (1, \dots, M) \\ g_j(x) &\leq c_j \quad j = (1, \dots, r) \end{aligned} \quad (20)$$

Em que x são variáveis contínuas, b_i e c_j são parâmetros do modelo.

Em um problema de programação não-linear, geralmente as funções possuem um comportamento imprevisível, que pode tornar a resolução do modelo complicada, já que pode haver vários pontos de máximos e de mínimos locais, ponto de sela, ou a região factível pode ser

convexa em um intervalo e côncava em outro. Este último conceito de convexidade, é de extrema importância na programação não-linear e será detalhado na próxima seção. Além disso, os pontos ótimos para um programa não-linear, em geral não estão localizados nos vértices da região factível e podem não estar nos limites, como é o caso da programação linear (REKLAITIS *et al.*, 1983; GRIVA *et al.*, 2009). Portanto, a otimização de um problema não-linear requer técnicas robustas e eficientes para ser resolvido.

2.3.2. Convexidade

Um conjunto é convexo se dados dois pontos do conjunto, cada segmento de linha que une esses dois pontos sempre estará contido dentro do próprio conjunto, caso algum ponto esteja fora do conjunto ele será não-convexo (LUENBERGER e YE, 2008). A definição de um conjunto convexo pode ser interpretada geometricamente como ilustrado na Figura 5.

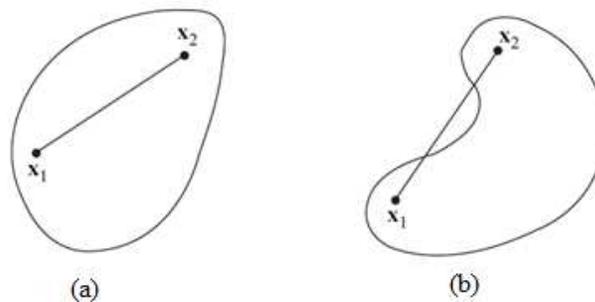


Figura 5 - (a) Conjunto convexo, (b) Conjunto não-convexo (LUENBERGER e YE, 2008).

Assim, o conceito de convexidade pode ser aplicado tanto às funções quanto às restrições. Para uma função pode-se definir um conjunto formado pelos pontos que estão acima ou sobre o gráfico da função; se esse conjunto for convexo, a função é convexa, caso contrário a função é não-convexa (GRIVA *et al.*, 2009).

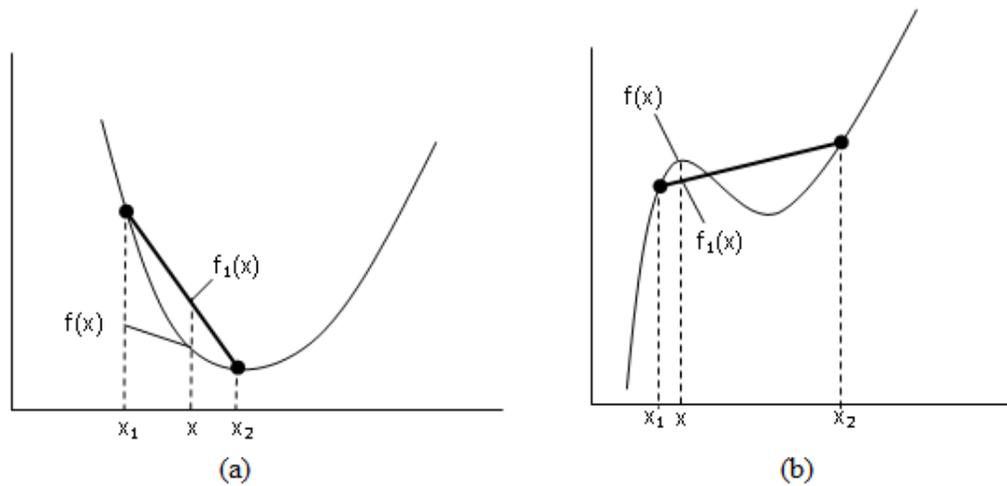


Figura 6 - (a) Função convexa, (b) Função não-convexa (ROSSI, 2006).

O conceito de uma função convexa pode ser apreciado melhor na Figura 6. Na Figura 6a mostra-se que, para qualquer ponto x , a função $f_1(x)$ obtida por uma interpolação linear entre x_1 e x_2 , possui maiores valores do que a função $f(x)$. Portanto, $f(x)$ é uma função convexa. A Figura 6b mostra uma função não-convexa $f(x)$, já que esta função possui um valor maior no ponto x que a função $f_1(x)$ obtida pela interpolação dos pontos x_1 e x_2 (ROSSI, 2006). Para as restrições, define-se a região formada pelo conjunto de pontos que satisfazem todas as condições lógicas do problema. Se essa região é convexa, então as restrições são convexas; se pelo menos uma das restrições for não-convexa, a região será não-convexa (GUIRARDELLO, 2006).

O conceito de convexidade é de extrema importância para problemas de otimização, visto que, para a minimização de uma função convexa com todas as restrições convexas (ou seja, a região factível convexa), o mínimo local também é o mínimo global (EDGAR *et al.*, 2001; GRIVA *et al.*, 2009). Uma função não-convexa terá mais de um ponto de mínimo local, de tal forma que para encontrar o mínimo global é preciso ter muito cuidado. Embora a convexidade seja desejável, muitos problemas reais mostram-se ser não-convexos, como é o caso dos modelos termodinâmicos estudados. É importante notar que não existe um caminho simples para demonstrar que um problema não-linear é convexo para todos os pontos factíveis.

2.3.3. GAMS (*General Algebraic Model System*)

Como mencionado anteriormente, para a resolução dos problemas de programação matemática, faz-se necessária a escolha de um pacote computacional de alta eficiência, que seja robusto e capaz de encontrar os valores ótimos de um problema de otimização mediante algoritmos adequados de programação matemática. Essas características são encontradas no GAMS, um *software* comercial que foi criado no Centro de Pesquisa de Desenvolvimento de Washington, D.C. em 1987, para atender sistemas de equações de alto nível de programação matemática e otimização (BROOKE *et al.*, 2010). Este *software* foi escolhido para o desenvolvimento do presente trabalho, devido a sua fácil utilização e rapidez na resolução de problemas de programação matemática.

GAMS é capaz de resolver problemas complexos de programação linear (PL), programação não-linear (PNL), programação inteira e inteira mista (PIM), programação inteira mista não-linear (PIMNL) e mista complementar (PMC). Além disso, o pacote oferece ao usuário a facilidade para que ele se concentre somente no modelo, permitindo-lhe alterar a formulação rápida e facilmente, e mudar de um solver para outro, deixando ao próprio sistema a implementação de algum algoritmo de resolução e avaliação do tempo consumido, diferentemente de uma linguagem de programação regular, já que ele é constituído por uma linguagem própria de compilação e algoritmos de otimização (BROOKE *et al.*, 2010).

O solver mais indicado do GAMS para a resolução de problemas de programação não-linear (PNL) é o CONOPT. Este solver usa um método básico de direção factível (*Feasible Direction Methods*), o qual é baseado no algoritmo de Gradiente Reduzido Generalizado sugerido por Abadie e Carpenter (1969), que será apresentado posteriormente. Este algoritmo é talvez um dos métodos mais robustos para a resolução de problemas PNL disponíveis (BROOKE *et al.*, 2010). Entende-se por um método básico, um método de procura que trabalha sobre o problema original diretamente, através da região factível para encontrar uma solução ótima. Cada ponto do processo é viável, e o valor da função objetivo constantemente diminui (para o caso da minimização) em cada iteração (KOKSOY, 2008). Assim, tendo em vista as características apresentadas do modelo a ser otimizado, o *solver* CONOPT é o mais apropriado para ser implementado neste trabalho. No entanto, o CONOPT contido no GAMS é uma versão deste

algoritmo com algumas alterações em relação ao original para torná-lo eficiente em modelos de grande escala (DRUD, 1985).

2.3.4. Algoritmo Gradiente Reduzido Generalizado (GRG)

Como citado, Abadie e Carpenter (1969) foram os que desenvolveram o algoritmo GRG nos anos 60, e desde então o mesmo vem sendo melhorado por vários outros pesquisadores. Este algoritmo é usado para a resolução de problemas PNL com restrições; a ideia básica do algoritmo é converter um problema com restrições em um problema sem restrições usando uma substituição direta. Assim, uma função objetivo $f(x)$ deve ser reduzida para $F(x)$ considerando o problema só em função das variáveis independentes, eliminando as restrições (LUENBERGER e YE, 2008). Esta redução é feita identificando quais são as variáveis dependentes e as variáveis independentes; depois, utilizando as restrições, constrói-se uma função de variáveis dependentes e independentes para encontrar a função objetivo reduzida $F(x)$, e as variáveis dependentes devem ser substituídas pelas independentes na função objetivo original.

Segundo Reklaitis *et al.* (1983) e Edgar *et al.* (2001), no desenvolvimento de um problema de programação não-linear pelo método GRG são seguidos os seguintes passos:

- Definir o ponto inicial $\mathbf{x}^0 = [x_1^0 \ x_2^0 \ \dots \ x_n^0]$ e a tolerância (critério de parada).
- Calcular o gradiente da função reduzida $\nabla F(\mathbf{x})$.
- Definir \mathbf{x}^k como o valor atual de \mathbf{x} na iteração k . Para o ponto inicial $\mathbf{x}^k = \mathbf{x}^0$.
- Determinar a direção de procura (*direct search*) \mathbf{d}^k ; se o valor absoluto da direção de procura é menor do que a tolerância terminar, e a solução é um ponto factível do problema.
- O próximo ponto da iteração é determinado por: $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k + \alpha^k \cdot \mathbf{d}^k$, em que α^k é um escalar positivo chamado tamanho do passo (*step size*).
- Voltar à segunda etapa.

O gradiente da função objetivo reduzida é denominado de gradiente reduzido ($\nabla F(\mathbf{x})$). A direção \mathbf{d}^k é o gradiente negativo reduzido no ponto \mathbf{x}^k ($-\nabla F(\mathbf{x}^k)$). Para o cálculo de α^k é utilizada a técnica busca de linha (*search line*). Esta técnica consiste em encontrar o melhor valor de α^k , para a iteração k , que conduza a $f(\mathbf{x}^{k+1}) < f(\mathbf{x}^k)$ para um problema de minimização da função objetivo $f(\mathbf{x})$. Uma vez que na iteração k os valores de \mathbf{x}^k e \mathbf{d}^k são conhecidos e fixos, o melhor valor de α^k é obtido através da minimização da função objetivo no ponto $(\mathbf{x}^k + \alpha^k \cdot \mathbf{d}^k)$, ou seja, minimizar $f(\mathbf{x}^k + \alpha^k \cdot \mathbf{d}^k)$. Observa-se que esta minimização é unidimensional, pois a função objetivo depende apenas de α^k ; para a minimização unidimensional várias técnicas estão disponíveis, tais como: o método de Newton, o método de aproximação de derivadas por diferenças finitas, entre outros.

Luenberger e Ye (2008) afirmaram que os métodos chamados por direção factível, em que o GRG está incluído, apresentam três vantagens significativas: (1) Se o processo for finalizado antes da confirmação do ótimo, o ponto encontrado é factível, devido ao fato de que cada ponto gerado no processo é viável. Assim, a solução gerada é factível e provavelmente próxima do ótimo. (2) Se o método gerar uma sequência convergente pode-se garantir que o ponto limite da sequência deve ser ótimo (mínimo ou máximo) local. (3) A maioria desses métodos são bastante gerais, amplamente utilizados, e não apresentam problemas de estrutura, tais como convexidade.

3. MODELAGEM TERMODINÂMICA PARA A ENERGIA DE GIBBS

Como foi mencionado no capítulo 2, uma condição necessária e suficiente para o equilíbrio termodinâmico é dada pela Equação (05), a qual descreve que a energia de Gibbs do sistema deve ser um mínimo em relação a todas as modificações possíveis, podendo assim formular o cálculo do equilíbrio de fases, com ou sem reação química, em um sistema isotérmico e isobárico, como um problema de minimização global da energia de Gibbs do sistema, a condições fixas de temperatura e pressão. Tendo em vista o critério anterior de equilíbrio, é necessário obter uma expressão para a energia de Gibbs em função de variáveis mensuráveis como a temperatura, a pressão e a composição. Esta expressão, segundo Sandler (1999), é dada pela Equação a seguir:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \cdot \mu_i^k \quad (21)$$

Em que NC e NF são o número de componentes e o número de fases presentes no sistema, e n_i^k e μ_i^k são respectivamente o número de mols e o potencial químico do componente i na fase k , sendo o potencial químico uma função da composição da fase k , da temperatura e da pressão.

O potencial químico é definido em função da energia de Gibbs parcial molar:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial(n \cdot g)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \bar{g}_i \quad (22)$$

Em que g é a energia de Gibbs molar e \bar{g}_i é a energia de Gibbs parcial molar do componente i .

Diferenciando $\frac{g}{T}$ em relação a T, tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g}{T} \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right) - \frac{g}{T^2} \quad (23)$$

Sabendo que (SANDLER, 1999):

$$g = h - Ts \quad (24)$$

$$s = \frac{\partial g}{\partial T} \quad (25)$$

Em que h e s são a entalpia e entropia molar, portanto:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g}{T} \right)_P = -\frac{s}{T} - \frac{h - Ts}{T^2} = -\frac{h}{T^2} \quad (26)$$

Multiplicando a equação anterior por n e diferenciando em relação a n_i :

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{ng}{T} \right)_P \right]_{T,P,n_{j \neq i}} = -\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{nh}{T^2} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (27)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right)_P = -\frac{\bar{h}_i}{T^2} \quad (28)$$

Esta ultima expressão é conhecida como a Equação de Van't Hoff, em que \bar{h}_i é a entalpia parcial molar.

Desse modo, o potencial químico para um componente i a uma temperatura T e uma pressão de referência P_0 conhecida, pode ser obtido integrando a Equação (28):

$$\frac{\mu_i(P_0, T)}{T} = \frac{\mu_i(P_0, T_0)}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{-\bar{h}_i(P_0, T')}{T'^2} dT' \quad (29)$$

Integrando a equação de Gibbs-Duhem, pode ser obtido ainda o potencial químico a uma temperatura T e uma dada pressão P , conhecendo $\mu_i(P_0, T)$, assim:

$$d\mu = -sdT + vdP \quad (\text{Equação de Gibbs-Duhem}) \quad (30)$$

Em que s e v são a entropia e o volume parcial molar, respectivamente.

Integrando a equação de Gibbs-Duhem em relação à P , mantendo constante a temperatura, tem-se:

$$\mu_i(P, T) = \mu_i(P_0, T) + \int_{P_0}^P v_i(P', T) dP' \quad (31)$$

Substituindo (29) em (31):

$$\mu_i(P, T) = T \cdot \frac{\mu_i(P_0, T_0)}{T_0} + T \cdot \int_{T_0}^T \frac{-\bar{h}_i(P_0, T')}{T'^2} dT' + \int_{P_0}^P v_i(P', T) dP' \quad (32)$$

Dessa forma, o potencial químico de um componente i a qualquer P e T , pode ser obtido a partir do potencial químico a uma pressão P_0 e temperatura T_0 conhecidas, conforme a equação (32).

No entanto, no caso do gás ideal, a entalpia é função apenas da temperatura, portanto:

$$\mu_i(P, T) = \left(\frac{T}{T_0}\right) \cdot \mu_i(P_0, T_0) + T \int_{T_0}^T \frac{-\bar{h}_i(T')}{T'^2} dT' + \int_{P_0}^P v_i(P', T) dP' \quad (33)$$

A entalpia parcial molar pode ser calculada mediante a seguinte relação termodinâmica:

$$\left(\frac{\partial \bar{h}_i}{\partial T}\right)_P = Cp_i \quad (34)$$

Onde Cp_i de um gás ideal pode ser expresso como um polinômio de terceiro grau:

$$Cp_i = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 + D_i \cdot T^3 \quad (35)$$

Em que A_i , B_i , C_i e D_i são parâmetros do componente i , obtidos a partir de um banco de dados termodinâmicos da substância pura.

Substituindo a Equação (35) em (34):

$$\left(\frac{\partial \bar{h}_i}{\partial T}\right)_P = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 + D_i \cdot T^3 \quad (36)$$

Integrando a Equação (36) de T a T_0 , e substituindo em (33):

$$\begin{aligned} \mu_i(P, T) &= \left(\frac{T}{T_0}\right) \cdot \mu_i(P_0, T_0) + \int_{P_0}^P v(P', T) dP' + T \int_{T_0}^T \frac{-\bar{h}_i(T_0)}{T'^2} dT' \\ &+ T \int_{T_0}^T \frac{\left(A_i \cdot T' + \frac{B_i}{2} \cdot T'^2 + \frac{C_i}{3} \cdot T'^3 + \frac{D_i}{4} \cdot T'^4\right)}{T'^2} dT' \\ &+ T \int_{T_0}^T \frac{\left(A_i \cdot T_0 + \frac{B_i}{2} \cdot T_0^2 + \frac{C_i}{3} \cdot T_0^3 + \frac{D_i}{4} \cdot T_0^4\right)}{T'^2} dT' \end{aligned} \quad (37)$$

Resolvendo as integrais da Equação (37), tem-se:

$$\begin{aligned} \mu_i(P, T) = & \left(\frac{T}{T_0}\right) \cdot \mu_i(P_0, T_0) + \int_{P_0}^P v(P', T) dP' + \bar{h}_i(T_0) \left[1 - \frac{T}{T_0}\right] \\ & - A_i \left(T \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + T_0 - T\right) - \frac{B_i}{2} (T - T_0)^2 - \frac{C_i}{6} (T^3 - 3 \cdot T \cdot T_0^2 + 2 \cdot T_0^3) \\ & - \frac{D_i}{12} (T^4 - 4 \cdot T \cdot T_0^3 + 3 \cdot T_0^4) \end{aligned} \quad (38)$$

Para propósitos práticos, o estado de referência escolhido foi o gás ideal a uma atmosfera de pressão e a temperatura ambiente ($P_0 = 1 [atm]$ e $T_0 = 298,15 [K]$). Assim, $\mu_i(P_0, T_0) = \Delta g_{f,i}^0$ e $\bar{h}_i(T_0) = \Delta h_{f,i}^0$ que são a energia de Gibbs molar padrão de formação e a entalpia molar padrão de formação, definidas a 298,15 K e 1 atm.

A Equação (38) pode ser reescrita como:

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^0(T) + \int_{P_0}^P v_i(P', T) dP' \quad (39)$$

Em que:

$$\begin{aligned} \mu_i^0(T) = & \left(\frac{T}{T_0}\right) \cdot \Delta g_{f,i}^0 + \Delta h_{f,i}^0 \left[1 - \frac{T}{T_0}\right] - A_i \left(T \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + T_0 - T\right) - \frac{B_i}{2} (T - T_0)^2 \\ & - \frac{C_i}{6} (T^3 - 3 \cdot T \cdot T_0^2 + 2 \cdot T_0^3) - \frac{D_i}{12} (T^4 - 4 \cdot T \cdot T_0^3 + 3 \cdot T_0^4) \end{aligned} \quad (40)$$

Considerando o comportamento ideal na fase vapor:

$$v_i^{gi} = \frac{R \cdot T}{P_i} \quad (41)$$

E resolvendo agora a integral da Equação (39), tem-se:

$$\mu_i^{gi}(P, T) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_i}{P_0} \quad (42)$$

Esta equação é válida apenas para uma mistura de gases ideais, não obstante, pode ser generalizada para uma mistura de gases reais introduzindo o conceito de fugacidade de Lewis, assim:

$$\mu_i^g(P, T) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{\hat{f}_i^g}{f_i^0} \quad (43)$$

Assumindo que o volume molar do componente i para o líquido é praticamente constante, a integração da Equação (39) resulta em:

$$\mu_i^l(P, T) = \mu_i^0(T) + v_i^l(P - P_0) \quad (44)$$

Da Equação de Gibbs-Duhem (30), pode ser facilmente demonstrado que:

$$v_i(P - P_0) = g_i - g_i^0 = R \cdot T \cdot \ln \hat{a}_i \quad (45)$$

Em que \hat{a}_i é a atividade da espécie i em solução e é definida por:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (46)$$

Substituindo a equação (45) em (44), tem-se:

$$\mu_i^l(P, T) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{\hat{f}_i^l}{f_i^0} \quad (47)$$

Assim, a Equação (21) pode ser reescrita em termos da fugacidade (\hat{f}_i^k), aplicando o a definição do potencial químico. De tal modo que, para um processo isotérmico e isobárico, para um componente em qualquer sistema, gasoso, líquido ou sólido, puro ou misturado, ideal ou não ideal, pode ser expresso como:

$$\mu_i^k(P, T) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^0} \quad (48)$$

Em que k poderia ser a fase sólida, líquida ou gasosa, $\mu_i^0(T)$ é o potencial químico de referência do componente i e pode ser calculado pela Equação (40), f_i^0 é a fugacidade de referência do componente i , T é a temperatura e R a constante universal dos gases ideais. Portanto, a equação para a energia de Gibbs será:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{L=1}^{NF} n_i^k \left[\mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^0} \right] \quad (49)$$

Segundo Prausnitz *et al.* (1986) e Smith *et al.* (2001), as equações de fugacidades para as fases líquidas e vapor podem ser representadas pelas Equações (50) e (51):

$$\hat{f}_i^g = \hat{\phi}_i \cdot y_i \cdot P \quad (50)$$

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i^L \cdot x_i^L \cdot f_i^{0,L} \quad (51)$$

Em que y_i e x_i^L , são as frações molares da fase vapor e líquida do componente i , $\hat{\phi}_i$ e γ_i^L são os coeficientes de fugacidade e atividade do componente i respectivamente, P e a pressão do sistema e $f_i^{0,L}$ é a fugacidade de referência da fase líquida e é dada pela seguinte equação:

$$f_i^{0,L} = P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot POY_i \quad (52)$$

Onde P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i , ϕ_i^{sat} é o coeficiente de saturação do componente i e POY_i é o fator de Poynting dado por:

$$POY_i = \exp \left[\frac{v_i^{sat}}{R \cdot T} (P - P_i^{sat}) \right] \quad (53)$$

Em que v_i^{sat} é o volume molar de saturação.

A pressões baixas ou moderadas, o fator de Poynting fica perto da unidade $POY_i \cong 1$, e assumindo comportamento ideal na fase vapor; $\hat{\phi}_i \cong 1$ e $\phi_i^{sat} \cong 1$. Por conseguinte, as fugacidades na fase líquida e vapor, podem ser reescritas como segue:

$$\hat{f}_i^g = y_i \cdot P \quad (54)$$

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i^L \cdot x_i^L \cdot P_i^{sat} \quad (55)$$

Substituindo estas expressões na Equação (49), tem-se:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{L=1}^{NFL} n_i^L \left[\mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{\gamma_i^L \cdot x_i^L \cdot P_i^{sat}}{f_i^0} \right] + \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \left[\mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{y_i \cdot P}{f_i^0} \right] \quad (56)$$

Devido ao estado de referência escolhido, a fugacidade de referência pode ser igualada à pressão de referência P_0 , assim a Equação (56) após fazer alguns rearranjos, fica da seguinte forma:

$$\begin{aligned} G = & \sum_{i=1}^{NC} \sum_{L=1}^{NFL} n_i^L \cdot \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} \sum_{L=1}^{NFL} n_i^L \cdot \ln P_i^{sat} + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} \sum_{L=1}^{NFL} n_i^L \cdot \ln x_i^L + R \cdot T \\ & \cdot \sum_{i=1}^{NC} \sum_{L=1}^{NFL} n_i^L \cdot \ln \gamma_i^L + \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \ln y_i + R \cdot T \\ & \cdot \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \ln P \end{aligned} \quad (57)$$

Na abordagem da minimização global da energia de Gibbs como um problema de programação não-linear, resulta mais conveniente trabalhar com a expressão da energia de Gibbs em excesso (g_L^E) do que com os coeficientes de atividade diretamente (SOUZA *et al.*, 2004), de modo que para uma fase líquida L , g_L^E pode ser expresso como:

$$g_L^E = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} x_i^L \cdot \ln \gamma_i^L \quad (58)$$

Ou em termos do número de mols:

$$n_i^L \cdot g_L^E = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} n_i^L \cdot \ln \gamma_i^L \quad (59)$$

Em que o número de mols totais numa fase líquida é dado por:

$$n_t^L = \sum_{L=1}^{NFL} n_i^L \quad (60)$$

Assim, a Equação (57) pode ser reescrita como segue:

$$\begin{aligned} \frac{G}{R \cdot T} = \frac{1}{R \cdot T} \cdot \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^0(T) \left[n_i^g + \sum_{L=1}^{NFL} n_i^L \right] + \sum_{i=1}^{NC} \sum_{L=1}^{NFL} n_i^L \cdot \ln P_i^{sat} + \sum_{i=1}^{NC} \sum_{L=1}^{NFL} n_i^L \cdot \ln x_i^L \\ + \sum_{L=1}^{NFL} n_t^L \cdot \frac{g_L^E}{R \cdot T} + \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \ln y_i + \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \ln P \end{aligned} \quad (61)$$

Nesta equação, NC e NFL são o número de componentes e o número de fases líquidas presentes no sistema, n_i^L e n_t^L são o número de mols do componente i numa fase líquida L , e o número de mols totais nessa fase líquida, n_i^g é o número de mols do componente i na fase gasosa, μ_i^0 é o potencial químico do componente i no estado gás ideal e g_L^E é a energia de Gibbs molar em excesso em uma fase líquida L .

Esta última equação representa a energia de Gibbs para o equilíbrio químico e de fases no caso de uma mistura que admite a formação de uma possível fase vapor e possíveis fases líquidas. Por isso, o problema do cálculo do equilíbrio pode ser resolvido, empregando métodos de otimização para minimizar a função de energia de Gibbs (Equação 61). Nessa abordagem algumas restrições devem ser satisfeitas (SMITH e MISSEN, 1982):

Não negatividade do número de mols

$$n_i^k \geq 0, \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad ; \quad k = 1, 2, \dots, NF \quad (62)$$

Conservação do número de mols.

Para o equilíbrio de fases apenas:

$$\sum_{k=1}^{NF} n_i^k = n_i^0 \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (63)$$

Para o equilíbrio químico e de fases, por balanço de átomos (formulação não estequiométrica):

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot \left(\sum_{k=1}^{NF} n_i^k \right) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot n_i^0 \quad m = 1, 2, \dots, NE \quad (64)$$

Em que n_i^0 é o número inicial de mols do componente i no sistema e a_{mi} é o número de átomos do elemento m no componente i .

Para o equilíbrio químico e de fases, formulação estequiométrica:

$$\sum_{k=1}^{NF} n_i^k = n_i^0 + \nu_i \cdot \varepsilon \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (65)$$

Em que n_i^0 é o número inicial de mols do componente i no sistema, ν_i é o coeficiente estequiométrico do elemento i na reação, e ε é a coordenada da reação.

Smith e Missen (1982) demonstraram que a formulação estequiométrica é equivalente à formulação não estequiométrica, quando o número de reações independentes é igual à diferença entre número de compostos e número de átomos.

Para o caso da reação de transesterificação quando considerados todos os ésteres e triacilgliceróis presentes e todas as etapas intermediárias da reação observou-se que, se utilizado o balanço de átomos resultados sem nenhum significado físico eram obtidos, pelo que optou-se por fazer um balanço dos grupos radicais ou agrupamento de átomos que se mantém inalterados durante o decorrer da reação, devido ao grande número de reações consideradas nesse caso (Apêndice A).

No caso específico em que não ocorre reação química, o equilíbrio químico não é calculado, pelo que o número total de mols de cada componente não será alterado durante a minimização, isto significa que o termo $\sum_{i=1}^{NC} \sum_{L=1}^{NFL} n_i^L \cdot \mu_i^0$ é uma constante, e pode ser negligenciado. Ainda, levando em conta somente a possível formação de fases líquidas, o modelo pode ser simplificado, já que por conveniência, só a parte variável da equação de energia de Gibbs (chamado de Z) é minimizada:

$$Z = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{L=1}^{NFL} n_i^L \cdot \ln x_i^L + \frac{1}{R \cdot T} \cdot \sum_{L=1}^{NFL} n_t^L \cdot g_L^E \quad (66)$$

Em vista disso, a equação anterior é muito mais simples do que a equação do modelo original (Equação 61), pois não precisa de informações de propriedades do componente puro. No entanto, só pode ser usada no caso específico do equilíbrio de fases envolvendo várias fases líquidas.

4. METODOLOGIA

No presente trabalho foi usada a metodologia de minimização de energia de Gibbs para calcular o equilíbrio de fases com e sem reação química para o sistema reacional do biodiesel, utilizando técnicas de otimização global aliadas ao GAMS 23.2.1 instalado no Laboratório de Simulação e Otimização de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, o qual foi a ferramenta computacional utilizada. Deste modo, o desenvolvimento desta pesquisa tem um caráter puramente teórico e computacional.

A fim de alcançar os objetivos pretendidos, optou-se por dividir o trabalho em três etapas. Porém, é importante ressaltar que nenhuma destas etapas foi considerada de uma forma separada, mas foram desenvolvidas em três momentos diferentes, devido a que cada uma surgiu com a necessidade da outra. Na primeira etapa, desenvolveu-se o modelo a ser empregado na minimização da energia de Gibbs que proporciona uma solução ao equilíbrio químico e de fases. Esse desenvolvimento levou à necessidade de ajustar parâmetros e estimar propriedades termoquímicas. Da mesma maneira, a segunda etapa centrou-se em ajustar os parâmetros de interação binária dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC para os sistemas envolvidos; e na última etapa foram estimadas as propriedades termodinâmicas do gás ideal, por métodos de contribuição de grupos, devido à falta de dados experimentais reportados na literatura para os componentes estudados.

Antes de apresentar as etapas do desenvolvimento metodológico, é importante dizer que, para facilitar os cálculos no processo de ajuste e de minimização, para os casos que foram utilizados os modelos NRTL e UNIQUAC, o óleo vegetal tratou-se como um único triacilglicerol e o biodiesel como um único éster, com massas molares médias ponderadas. Tais aproximações permitem supor que os triacilgliceróis presentes no óleo e os ésteres presentes no biodiesel comportam-se de uma maneira muito similar no sistema sob análise. Nesse contexto, os componentes foram adequadamente substituídos por um pseudo-componente tendo as propriedades físico-químicas médias molares correspondentes dos componentes que estão em

maior proporção no pseudo-componente. No entanto, no caso do óleo tinha-se disponível as composições de ácidos graxos e não as de triacilglicerol, pelo que estimou-se a composição provável dos triacilgliceróis presentes no óleo mediante uma sub-rotina computacional em Matlab desenvolvida por Ceriani (2007). A sub-rotina utiliza o método estatístico sugerido por Antoniosi Filho *et al.* (1995), no qual, a partir da composição mássica em ácidos graxos de óleos vegetais e seus respectivos pesos moleculares, é possível determinar sua composição provável em triacilglicerol mediante a teoria da distribuição “casual” que estabelece que os ácidos graxos se encontram distribuídos ao acaso, estatisticamente, entre as três posições da molécula do glicerol.

A seguir serão apresentadas de uma forma detalhada as etapas desenvolvidas nesta metodologia. Baseando-se na fundamentação teórica, na primeira etapa identificaram-se as principais considerações na obtenção do modelo matemático para a função de Gibbs, que foi apresentada no capítulo anterior; posteriormente, para dois casos de estudo foram feitos diferentes algoritmos com a linguagem de programação necessária para a resolução em GAMS do modelo matemático. No primeiro caso, equilíbrio de fases, envolve-se apenas a formação de possíveis fases líquidas; este caso foi testado a fim de avaliar a robustez da metodologia no cálculo de equilíbrio no sistema desta pesquisa, comparando alguns dados disponíveis na literatura do equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários contendo os componentes presentes na formação do biodiesel, com os resultados obtidos mediante a minimização da função de Gibbs. Para o segundo caso, equilíbrio de fases com reação química, envolvem-se a formação de uma possível fase vapor e possíveis fases líquidas, a fim de simular a reação de transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel. No entanto, a existência dessas possíveis fases é determinada durante a otimização (minimização), assim o número de mols totais de uma fase será igual a zero em caso que essa fase não se forme. Entretanto, ressalta-se que para ambos os casos de estudos foram introduzidas ao modelo da função de Gibbs as funções de excesso dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC, devido à sua ampla e exitosa utilidade ao cálculo de equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor. Por outro lado, um terceiro modelo termodinâmico também foi utilizado conjuntamente à função de Gibbs para fazer os cálculos, esse foi o modelo preditivo UNIFAC que foi testado no primeiro caso do equilíbrio de fases para modelar o equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários envolvendo ésteres, álcoois e glicerol, e para simular a reação de transesterificação do segundo caso estudado, considerando

todos os componentes presentes na reação, i.e., não considerando pseudo-componente. Para essas condições na reação de transesterificação, o balanço de átomos (Equação 64) nem sempre satisfaz ao balanço de reações (Equação 65), já que o balanço de átomos é equivalente ao balanço estequiométrico se o número de reações independentes for igual ao número de compostos menos o número de átomos ($NR = NC - NA$). Caso contrário, não é equivalente. No caso das reações de transesterificação com muitos grupos, NR é menor que $NC - NA$. Em termos de graus de liberdade, o balanço de átomos tem mais graus de liberdade que o balanço estequiométrico (por reações). Uma forma de considerar para esse caso específico da transesterificação todas as reações possíveis envolvidas foi fazer um balanço dos radicais (ou agrupamentos de átomos) que se mantêm inalterados nas reações (ver Apêndice A). Além disso, é importante observar que o balanço de grupos automaticamente satisfaz o balanço de átomos, mas o balanço de átomos nem sempre satisfaz o balanço de grupos.

A programação desses algoritmos foi desenvolvida minimizando as Equações 61 ou 65 dependendo do caso respectivo. Esta minimização esteve sujeita às restrições de não negatividade e conservação do número de mols. Também é preciso atentar para o fato de que as variáveis de decisão nestes algoritmos foram o número de mols das fases líquida e gasosa (n_i^g, n_i^l) e a energia de Gibbs do sistema (G). Da mesma forma, alguns parâmetros destes algoritmos como R , T e P permaneceram constantes ao longo da otimização, outros como P_i^{sat} e μ_i^0 foram calculados previamente à otimização mediante algumas funções ou relações termodinâmicas. A pressão de saturação (P_i^{sat}) para o líquido foi calculada em função da temperatura, com a correlação DIPPR (Daubert e Danner, 1985) presente no *software Diadem Public v. 1.2* de DIPPR (*Design Institute for Physical Properties*):

$$P^{sat} = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T^E \quad (67)$$

As constantes de esta última expressão são apresentadas no Anexo D.

O potencial químico para o componente puro no estado de referência (μ_i^0) foi calculado para as condições do sistema em função de propriedades tabeladas do componente puro, como a

entalpia e a energia de Gibbs de formação e a capacidade calorífica do gás ideal (ver capítulo 3), usando as seguintes relações termodinâmicas:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{g}_i}{T} \right)_P = -\frac{\bar{h}_i}{T^2} \quad (68)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{h}_i}{\partial T} \right)_P = C_{p_i} \quad (69)$$

Onde \bar{g}_i e \bar{h}_i são a energia de Gibbs parcial molar e a entalpia parcial molar para o componente i , e C_{p_i} é a capacidade calorífica para o componente i .

Na segunda etapa, com a finalidade de fazer a minimização, foi necessário em alguns casos ajustar parâmetros de interação binária para os modelos termodinâmicos usados para representar a função de excesso. Os dados experimentais para tal ajuste foram obtidos da literatura de diferentes autores, e também de outros trabalhos desenvolvidos conjuntamente a este que fazem parte de um projeto de pesquisa de Pro-Engenharia, intitulado “PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA” coordenado pelo Prof. Dr. Reginaldo Guirardello, que envolve várias Universidades brasileiras. De tal modo, foram utilizados dados de líquido-vapor a baixas pressões para os compostos do meio reacional do biodiesel obtidos na Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões de Erechim (URI) por Veneral (2011); tais sistemas contêm misturas binárias e ternárias envolvendo etanol, metanol, glicerol e biodiesel etílico e metílico de soja (FAEE e FAME). Essas medidas de equilíbrio líquido-vapor foram realizadas segundo o método dinâmico de recirculação da fase vapor através de um ebuliômetro de Othmer modificado.

A ampla revisão da literatura também permitiu obter dados de sistemas ternários, envolvendo os compostos presentes na formação de biodiesel a partir de óleos vegetais. Desta forma, foram selecionados dados do equilíbrio líquido-líquido reportados por Lanza (2008), Liu *et al.* (2008), Ferrari (2009), Oliveira *et al.* (2009) e França (2009) para ajustar os parâmetros de

interação binária dos sistemas respectivos. Alguns desses dados foram usados para ser comparados com os resultados da minimização, no caso do cálculo de equilíbrio de fases.

Conseqüentemente, foram ajustados os parâmetros de interação dos modelos UNIQUAC e NRTL, usando o princípio de máxima verossimilhança. A determinação desses parâmetros foi realizada por meio de um procedimento de estimativa de parâmetros de forma global, ou seja, foi determinado um único conjunto de parâmetros, e já que foram reportados dados experimentais para diferentes temperaturas, foram ajustados os parâmetros das energias características de interação binária, como apresenta-se na Equação (70), que inclui um parâmetro dependente da temperatura a_{ij} e um parâmetro independente da temperatura b_{ij} , para cada modelo correspondente. Além disso, para o modelo NRTL foi ajustado o parâmetro relacionado com a não-aleatoriedade da mistura, α_{ij} .

$$\frac{A_{ij}}{R} = a_{ij} + b_{ij} \cdot T \quad (70)$$

Para o processo de ajuste também foi empregado o GAMS para minimizar os desvios quadrados entre os valores experimentais e os valores ajustados, usando as seguintes funções objetivo, para os casos de equilíbrio líquido-vapor (considerando a fase vapor ideal) e líquido-líquido:

Para o equilíbrio líquido-vapor (dados do ponto de bolha):

$$Fobj = \sum_n^{nexp} \frac{(T_n^{Cal} - T_n^{Exp})^2}{\sigma_T^2} \quad (71)$$

Onde T_n^{Cal} e T_n^{Exp} são as temperaturas calculadas e experimentais no ponto n , σ_T^2 é o desvio padrão das medições experimentais das temperaturas e $nexp$ é o número de pontos experimentais ajustados.

Para o equilíbrio líquido-líquido:

$$Fobj = \sum_k^{NF} \sum_j^{TL} \sum_i^{NC} \frac{(w_{kj}^{i,Cal} - w_{kj}^{i,Exp})^2}{\sigma_w^2} \quad (72)$$

Onde NF é o número de fases, TL é o número de linhas de amarração, NC é o número de componentes e/ou pseudo-componentes na linha de amarração j , $w_{kj}^{i,Exp}$ e $w_{kj}^{i,Exp}$ são a fração mássica experimental e calculada.

Na minimização das funções objetivo anteriores, no processo de ajuste foram tidas em conta as seguintes restrições termodinâmicas: a soma das frações molares dos componentes em qualquer das fases deve ser igual a uno, todas as frações molares devem ser positivas, e a atividade do componente i numa fase deve ser igual à atividade desse componente nas demais fases presentes. Assim, na programação dos algoritmos, as frações molares das fases líquidas e os parâmetros de interação dos modelos foram considerados como variáveis de decisão. Neste processo, as frações mássicas (w_i) foram calculadas a partir das frações molares (x_i) e as massas moleculares dos componentes e pseudo-componentes respectivos (MW_i):

$$w_i = \frac{x_i \cdot MW_i}{\sum_i^{NC} x_i \cdot MW_i} \quad (73)$$

Os valores das massas moleculares para os compostos estudados neste trabalho foram obtidos a partir do NIST (*Chemistry WebBook*), e os valores de r_i e q_i para o modelo UNIQUAC foram calculados usando as Equações (74) e (75) para o glicerol, metanol e etanol e as Equações (76) e (77) para o biodiesel e o óleo, os quais foram considerados como pseudo-componentes.

$$r_i = \sum_k^{NG} v_k^i \cdot R_k \quad (74)$$

$$q_i = \sum_k^{NG} v_k^i \cdot Q_k \quad (75)$$

$$r_i = \sum_m^C x_m^i \sum_k^{NG} v_k^m \cdot R_k \quad (76)$$

$$q_i = \sum_m^C x_m^i \sum_k^{NG} v_k^m \cdot Q_k \quad (77)$$

Em que v_k^i é o número de grupos k no componente i , NG é o número de grupos, x_m^i é a fração molar da molécula m no pseudo-componente i , v_k^m é o número de grupos k na molécula m , C é o número de componentes no pseudo-componente i . Os parâmetros R_k e Q_k foram obtidos de Magnussen *et al.* (1981).

Com o conhecimento dos parâmetros de interação binária para os compostos estudados nos modelos utilizados, na terceira etapa fez-se necessária a estimação de algumas propriedades, como a pressão de saturação, a capacidade calorífica do gás ideal, a entalpia e a energia de Gibbs padrão de formação do gás ideal (P_i^{sat} , Cp_i , $\Delta h_{f,i}^0$ e $\Delta g_{f,i}^0$), que foram requeridas para completar a minimização, devido a que não foi possível encontrar valores experimentais na literatura de tais propriedades para todos os ésteres e triacilgliceróis que formam parte do biodiesel e do óleo, respectivamente.

Essa estimativa de propriedades fez-se por métodos de contribuição de grupos; assim, para estimar a capacidade calorífica do gás ideal utilizou-se o método de Benson; para a predição da pressão de saturação foi usado o método apresentado por Ceriani e Meirelles (2004), pois este método foi proposto especificamente para compostos graxos. Além disso, existe uma grande

variedade de métodos disponíveis para estimar a entalpia e a energia de Gibbs padrão de formação do gás ideal, por isto optou-se por comparar alguns deles (o método de Benson, o método de Joback e o método de Constantinou e Gani) com dados reportados na literatura destas propriedades para compostos similares aos compostos estudados, com o intuito de utilizar a estimativa do método que melhor prediz essas propriedades para esse tipo de composto. Porém, a entalpia e a energia de Gibbs padrão de formação dos ésteres e triacilgliceróis também foram estimadas pelos outros métodos selecionados, a fim de comparar o valor estimado por cada método. Os compostos que foram selecionados para fazer a comparação com os valores da literatura foram os ácidos graxos, dos quais derivam-se os ésteres e os triacilgliceróis utilizados, porque são os compostos em estrutura química mais similares.

Finalmente, para quantificar os erros apresentados pelos dados calculados pelo modelo em relação aos dados experimentais, utilizou-se a medida do desvio quadrático médio (*root mean square deviation*), como indicado na Equação (78), para os sistemas em equilíbrio líquido-líquido; e o erro médio absoluto, como indicado na Equação (79), nos casos de sistemas em equilíbrio líquido-vapor.

$$100\Delta w = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_k^{NF} \sum_j^{TC} \sum_i^{NC} (w_{kj}^{i,Cal} - w_{kj}^{i,Exp})^2}{NF \times TL \times NC}} \quad (78)$$

$$\Delta T = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{nexp} (T_{nm}^{Cal} - T_{nm}^{Exp})^2}{nexp}} \quad (79)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Validação da Estratégia de Ajuste de Parâmetros

A fim de avaliar a metodologia de ajuste de parâmetros de interação binária dos modelos termodinâmicos proposta neste trabalho, foram selecionadas misturas pseudo-binárias e pseudo-ternárias envolvendo sistemas em equilíbrio de fases (ELL e ELV) dos componentes presentes na produção de biodiesel. Assim, a partir da literatura foram escolhidos os seguintes sistemas: biodiesel metílico de soja + glicerol, biodiesel metílico de soja + glicerol + metanol e biodiesel etílico de soja + glicerol + etanol, os quais foram considerados os sistemas mais relevantes encontrados, com vistas aos processos de separação e à disponibilidade na literatura.

Nas Tabelas 3, 4 e 5 são apresentados os resultados preliminares da estimativa de parâmetros nos sistemas nomeados para os modelos NRTL e UNIQUAC, com a utilização do algoritmo Gradiente Reduzido Generalizado contido no solver CONOPT2 presente no GAMS. A representação desses parâmetros em relação aos dados experimentais pode ser vista nos gráficos 7, 8, 9, 10, 11 e 12.

Sistema pseudo- binário: Biodiesel metílico de soja (1) + glicerol (2)

Tabela 3– Parâmetros de interação dos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema pseudo-binário: biodiesel metílico de soja (1) + glicerol (2).

Intervalo de Temperatura	Modelo	i-j	Parâmetros				
			a_{ij} [K]	a_{ji} [K]	b_{ij}	b_{ji}	α_{ij}
30 °C – 60 °C	UNIQUAC	1-2	288,69	-200,20	-1,99	0,86	—
	NRTL	1-2	555,85	906,16	3,25	2,53	0,46

Dados experimentais obtidos de Ferrari (2009).

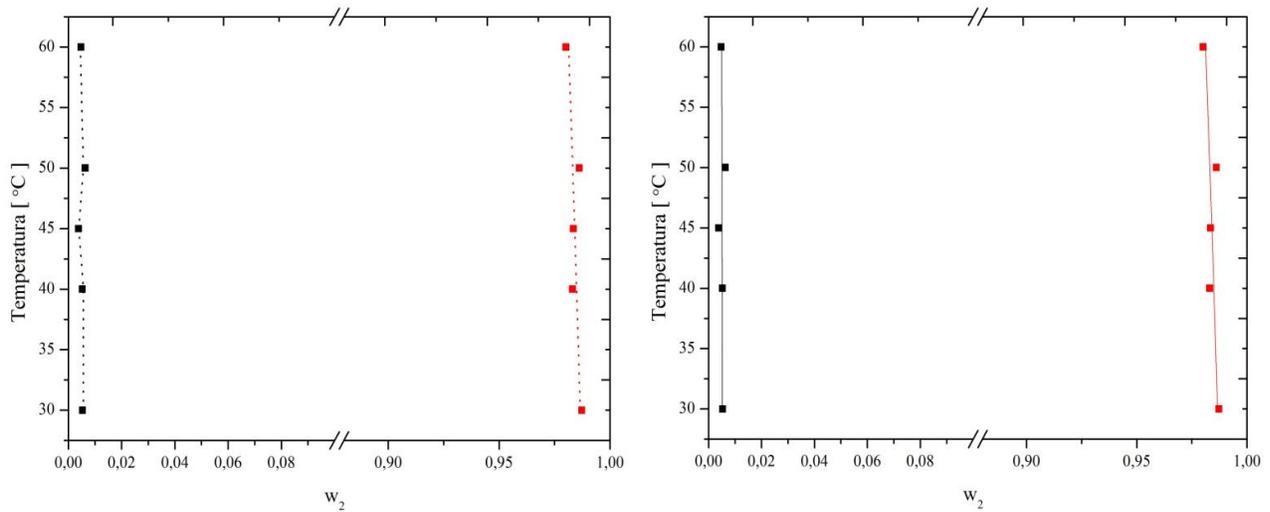


Figura 7 – Diagrama de ELL (fração mássica) para o sistema biodiesel metílico de soja (1) + glicerol (2). Dados experimentais [(■) fase I; (■) fase II] (Ferrari, 2009) e calculados com os modelos de NRTL [(.....) fase I; (.....) fase II] e UNIQUAC [(—) fase I; (—) fase II].

Sistema pseudo-ternário: Biodiesel Metílico de Soja (1) – Glicerol (2) – Metanol (3)

Na estimativa dos parâmetros do sistema pseudo-ternário, biodiesel metílico de soja (1) + glicerol (2) + metanol (3) foram mantidos fixos os parâmetros referentes ao sistema pseudo-binário biodiesel metílico de soja + glicerol já estimados anteriormente.

Tabela 4 – Parâmetros de interação dos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema pseudo-ternário biodiesel metílico de soja (1) – glicerol (2) – metanol (3).

Intervalo de Temperatura	Modelo	i-j	Parâmetros				
			a_{ij} [K]	a_{ji} [K]	b_{ij}	b_{ji}	α_{ij}
30 °C – 60 °C	UNIQUAC	1-2	288,69	-200,20	-1,99	0,86	—
		1-3	450,27	-647,18	-1,54	1,59	—
		2-3	138,30	5763,84	0,85	-47,18	—
	NRTL	1-2	555,85	906,16	3,25	2,53	0,46
		1-3	-1897,39	2078,88	-4,47	-0,84	0,20
		2-3	-2209,84	799,75	-3,11	0,65	0,33

Dados experimentais obtidos de Ferrari (2009).

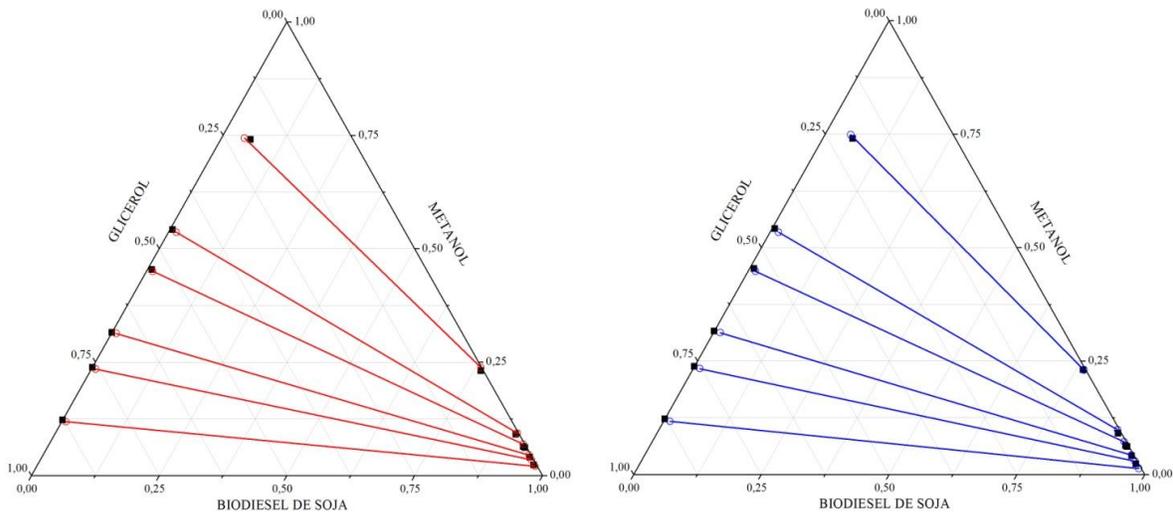


Figura 8 – Diagrama ternário do sistema biodiesel metílico de soja + glicerol + metanol a 30 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Ferrari, 2009), calculados com o modelo NRTL (—○—) e UNIQUAC (—○—).

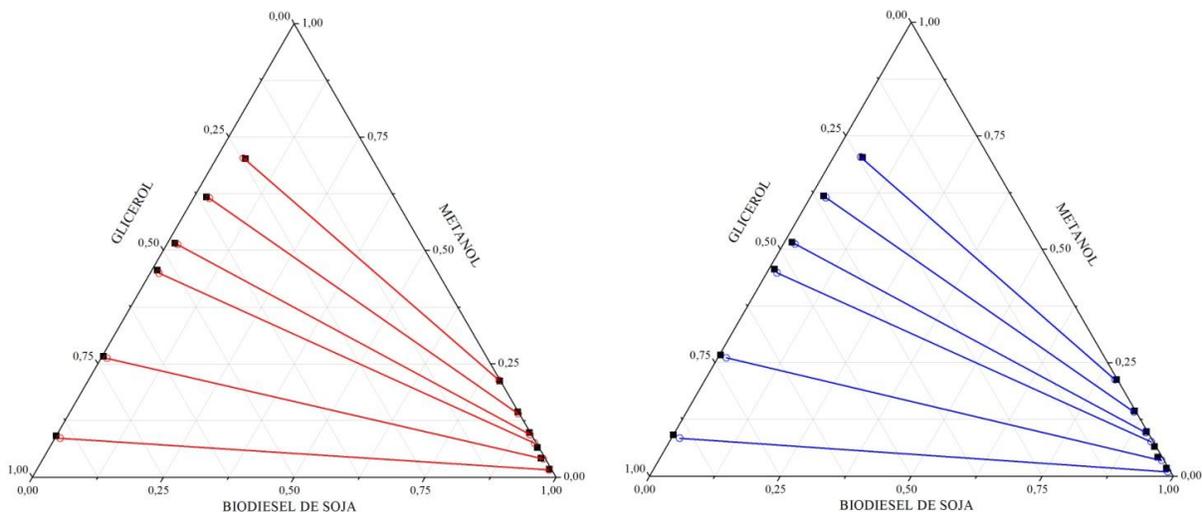


Figura 9 – Diagrama ternário do sistema biodiesel metílico de soja + glicerol + metanol a 45 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Ferrari, 2009), calculados com o modelo NRTL (—○—) e UNIQUAC (—○—).

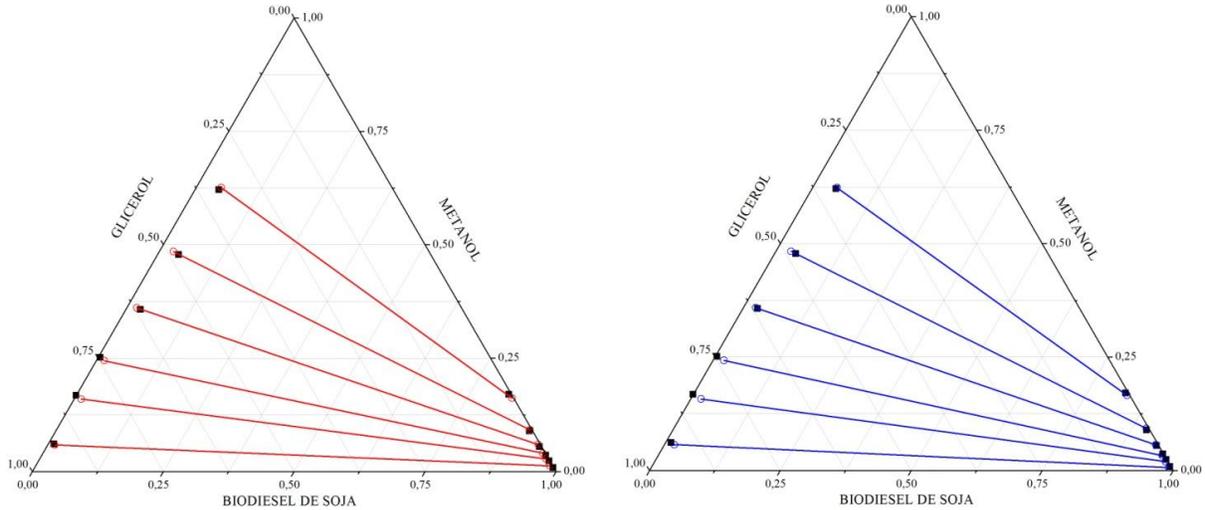


Figura 10 – Diagrama ternário do sistema biodiesel metílico de soja + glicerol + metanol a 60 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Ferrari, 2009), calculados com o modelo NRTL (—○—) e UNIQUAC (—○—).

Sistema pseudo-ternário: Biodiesel Etílico de Soja (1) – Glicerol (2) – Etanol (3)

Tabela 5 – Parâmetros de interação dos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema pseudo-ternário biodiesel etílico de soja (1) – glicerol (2) – etanol (3).

Intervalo de Temperatura	Modelo	i-j	Parâmetros				
			a_{ij} [K]	a_{ji} [K]	b_{ij}	b_{ji}	α_{ij}
25 °C – 40 °C	UNIQUAC	1-2	-961,33	1390,89	2,642	-4,86	—
		1-3	-1526,12	-2496,22	4,10	8,19	—
		2-3	73,77	-17246,8	-0,11	54,58	—
	NRTL	1-2	1665,16	320,74	0,035	10,31	0,20
		1-3	-317,00	70,56	-1,33	4,34	0,20
		2-3	-2077,29	-1154,10	5,60	4,07	0,20

Dados experimentais obtidos de Lanza (2008).

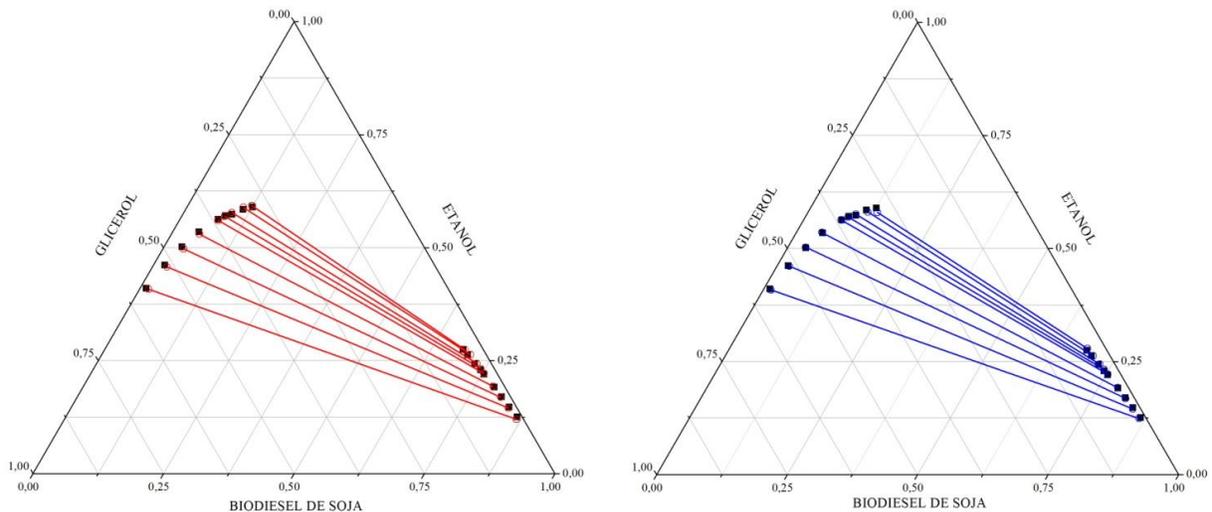


Figura 11 – Diagrama ternário do sistema biodiesel etílico de soja + glicerol + etanol a 25 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Lanza, 2008), calculados com o modelo NRTL (—○—) e UNIQUAC (—○—).

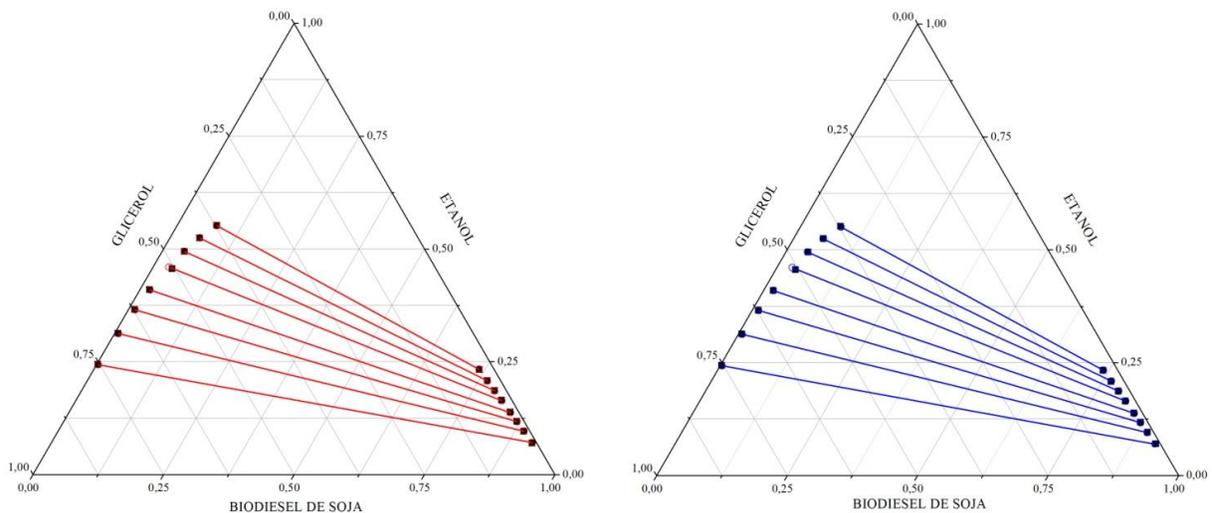


Figura 12 – Diagrama ternário do sistema biodiesel etílico de soja + glicerol + etanol a 40 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Lanza, 2008), calculados com o modelo NRTL (—○—) e UNIQUAC (—○—).

Como pode ser visto nas Figuras 7, 8, 9, 10, 11 e 12, os resultados do ajuste global estão em concordância com os resultados disponíveis na literatura, apresentando uma boa representação para ambos os modelos termodinâmicos estudados. Além disso, todos os desvios encontrados neste trabalho (Tabelas 6 e 7) são menores do que os desvios das referências que

foram retirados os dados experimentais, acrescentando confiabilidade à estratégia de estimativa de parâmetros proposta neste trabalho.

Tabela 6 – Comparação entre os desvios médios obtidos pela metodologia proposta e os apresentados por Ferrari (2009).

Sistema	100 Δ_w			
	Este Trabalho		Ferrari (2009)	
	NRTL	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC
Biodiesel metílico de soja/Glicerol	0,136	0,146	0,141	0,269
Biodiesel metílico de soja/Glicerol/Metanol	0,612	0,732	0,671	1,061

Tabela 7 – Comparação entre os desvios médios obtidos pela metodologia proposta e os apresentados por Lanza, 2008.

Sistema	100 Δ_w		
	Este Trabalho		Lanza (2008)
	NRTL	UNIQUAC	NRTL
Biodiesel etílico de soja/Glicerol/Etanol 25 °C	0,30	0,189	0,55
Biodiesel etílico de soja/Glicerol/Etanol 40 °C	0,05	0,068	0,33

Na Tabela 6 só são reportados os desvios apresentados por Lanza (2008) para o modelo NRTL, devido que o autor só fez a modelagem com esse modelo; no entanto, neste trabalho optou-se por fazer também a modelagem com o modelo UNIQUAC, e como pode ser observado os desvios médios foram bastante pequenos.

Em relação aos modelos estudados para representar sistemas contendo misturas binárias e ternárias de compostos graxos, como é o caso dos compostos presentes no sistema reacional do biodiesel, pode-se dizer que os dois modelos (NRTL e UNIQUAC) podem ser usados para dar uma boa representação ao comportamento das fases destes sistemas, e embora o modelo NRTL apresentou desvios ainda menores do que o modelo UNIQUAC, este último modelo também deu desvios pequenos, mostrando que pode ser usado na modelagem do equilíbrio líquido-líquido do sistema reacional do biodiesel.

5.2. Cálculo do Equilíbrio de Fases Minimizando a Energia de Gibbs

5.2.1. Usando os modelos NRTL e UNIQUAC

Com os valores da composição global da mistura, os parâmetros estruturais do modelo UNIQUAC (Tabela 8) e os parâmetros termodinâmicos obtidos na seção anterior, o cálculo de equilíbrio de fases foi realizado pela minimização da energia de Gibbs, utilizando os modelos NRTL e UNIQUAC. Os resultados gerados são apresentados a seguir para diferentes sistemas contendo compostos do meio reacional do biodiesel.

Tabela 8 – Massa molar dos componentes e parâmetros estruturais do modelo UNIQUAC.

Componente	PM [g/mol]	r	q
Biodiesel metílico de soja	292,22	13,08	10,76
Biodiesel etílico de soja	306,50	13,75	11,30
Glicerol	92,095	4,796	4,908
Metanol	32,040	1,901	2,048
Etanol	46,069	2,576	2,588

Sistemas Binários:

Biodiesel metílico de soja (1) + Glicerol (2)

Tabela 9 – Comparação entre os dados experimentais de ELL para o sistema biodiesel metílico de soja (1), glicerol (2) obtidos por Ferrari (2009) e os resultados obtidos pela minimização da energia de Gibbs usando o modelo termodinâmico UNIQUAC.

Temperatura [°C]	Componente	Composição global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Biodiesel	
			w^{exp}	w^{cal}	w^{exp}	w^{cal}
30	1	49,37	0,9947	0,9959	0,0127	0,0148
	2	50,63	0,0053	0,0041	0,9873	0,9852
40	1	49,45	0,9948	0,9953	0,0169	0,0156
	2	50,55	0,0052	0,0047	0,9831	0,9844
45	1	49,67	0,9962	0,9949	0,0165	0,0160
	2	50,34	0,0038	0,0051	0,9835	0,9841
50	1	49,24	0,9937	0,9946	0,0139	0,0163
	2	50,76	0,0063	0,0054	0,9861	0,9837
60	1	49,58	0,9953	0,9939	0,0199	0,0172
	2	50,42	0,0047	0,0062	0,9801	0,9828

$$\Delta w (\%) = 0,12$$

Tabela 10 – Comparação entre os dados experimentais de ELL para o sistema biodiesel metílico de soja (1), glicerol (2) obtidos por Ferrari (2009) e os resultados obtidos pela minimização da energia de Gibbs usando o modelo termodinâmico NRTL.

Temperatura	Componente	Composição global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Biodiesel	
			w^{exp}	w^{cal}	w^{exp}	w^{cal}
30	1	49,37	0,9947	0,9958	0,0125	0,0148
	2	50,63	0,0053	0,0043	0,9875	0,9852
40	1	49,45	0,9948	0,9953	0,0146	0,0156
	2	50,55	0,0052	0,0047	0,9854	0,9844
45	1	49,67	0,9962	0,9950	0,0158	0,0160
	2	50,34	0,0038	0,0050	0,9842	0,9841
50	1	49,24	0,9937	0,9948	0,0170	0,0163
	2	50,76	0,0063	0,0052	0,9830	0,9837
60	1	49,8	0,9953	0,9942	0,0196	0,0172
	2	50,42	0,0047	0,0058	0,9804	0,9828
$\Delta w (\%) = 0,10$						

Glicerol (1) + Metanol (2)

Os parâmetros de interação dos modelos NRTL e UNIQUAC usados para representar essa mistura do equilíbrio líquido-vapor foram ajustados neste trabalho e são apresentados na seção 5.3. Os resultados gerados pelos algoritmos são apresentados na Figura 13.

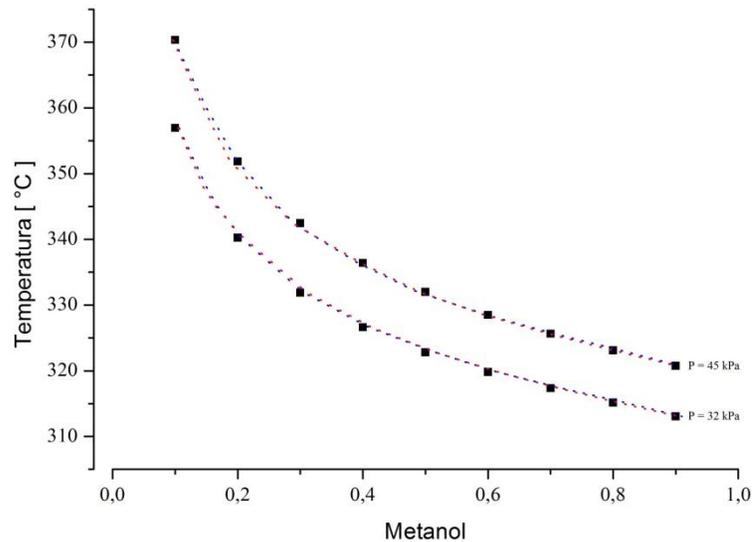


Figura 13 – Representação do sistema binário do equilíbrio líquido-vapor. Dados experimentais (■) (Soujanya et al., 2010) ; (.....) NRTL e (.....) UNIQUAC

Sistemas Ternários

Biodiesel Metílico de soja – Metanol – Glicerol

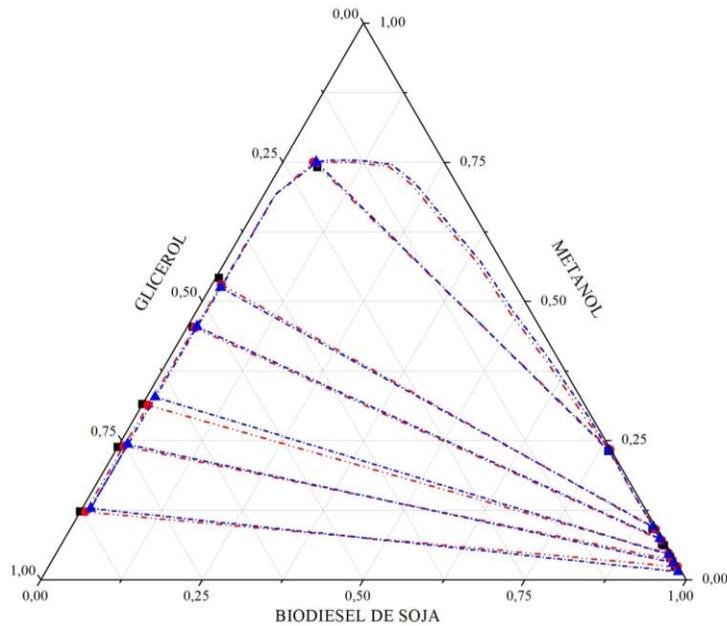


Figura 14 – Diagrama ternário do sistema biodiesel metílico de soja + glicerol + metanol a 30 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Ferrari, 2009); calculados com o modelo NRTL (•••••) e UNIQUAC (•••▲•••).

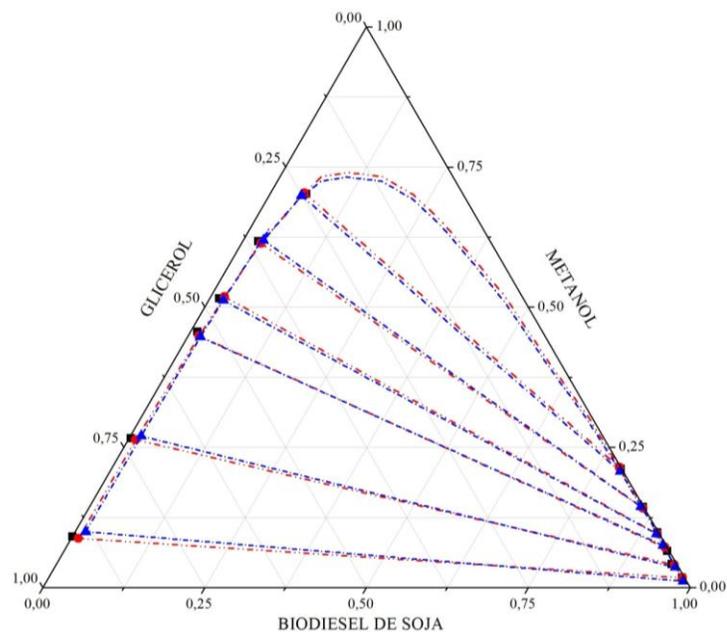


Figura 15 – Diagrama ternário do sistema biodiesel metílico de soja + glicerol + metanol a 45 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Ferrari, 2009) ; calculados com o modelo NRTL (•••••) e UNIQUAC (•••▲•••).

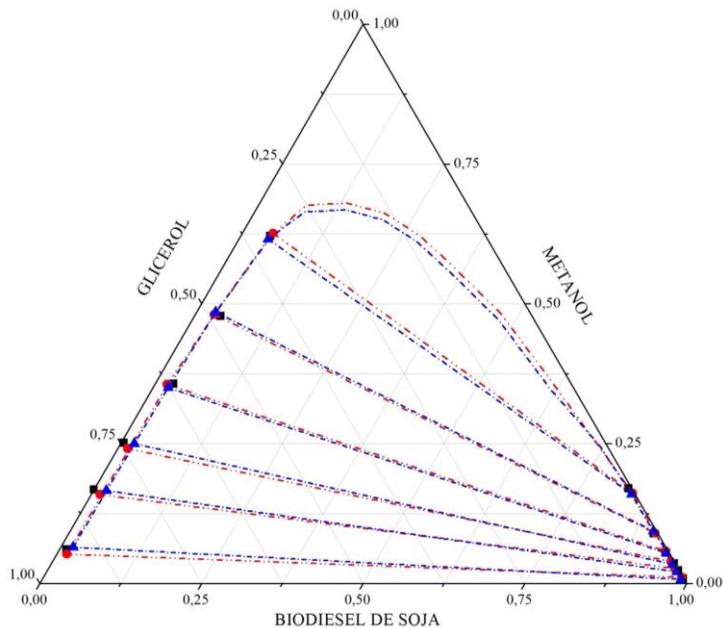


Figura 16 – Diagrama ternário do sistema biodiesel metílico de soja + glicerol + metanol a 60 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Ferrari, 2009) ; calculados com o modelo NRTL (···●···) e UNIQUAC (···▲···).

Biodiesel etílico de soja – Etanol – Glicerol

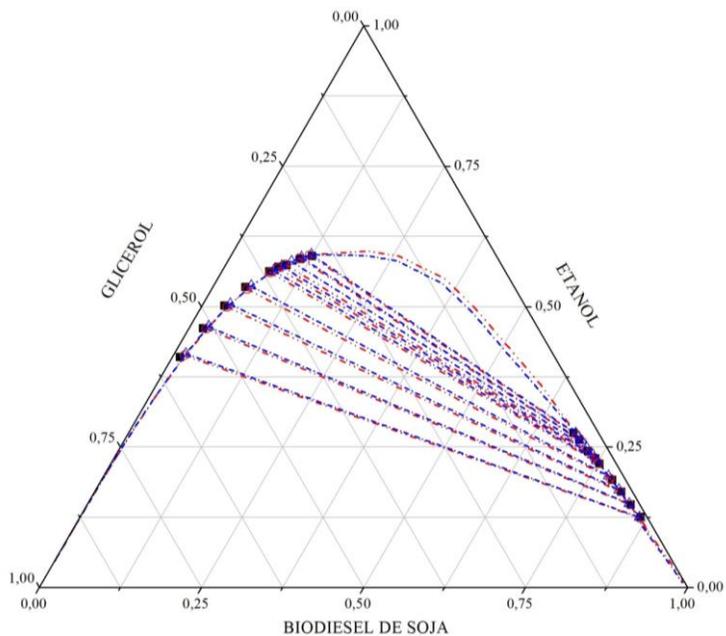


Figura 17 – Diagrama ternário do sistema biodiesel etílico de soja + glicerol + etanol a 25 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Lanza, 2008) ; calculados com o modelo NRTL (···●···) e UNIQUAC (···▲···).

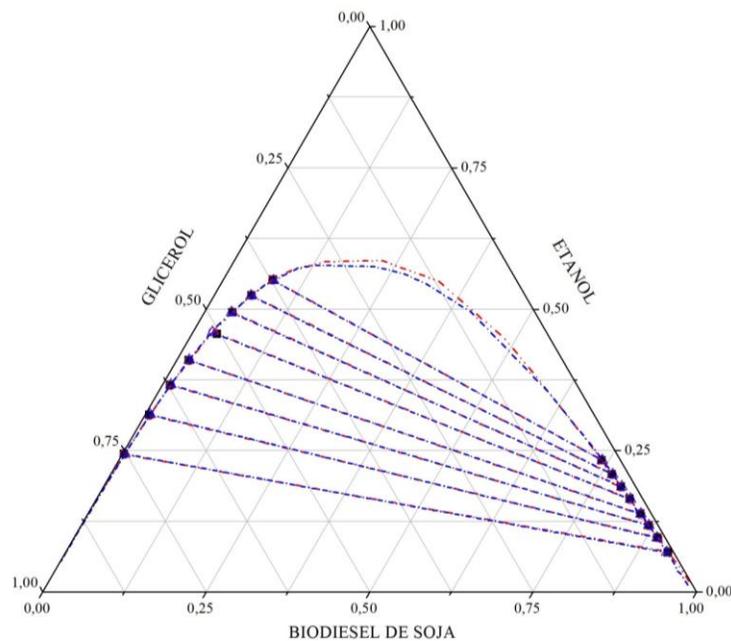


Figura 18 – Diagrama ternário do sistema biodiesel etílico de soja + glicerol + etanol a 40 °C (fração mássica). Dados experimentais (■) (Lanza, 2008) ; calculados com o modelo NRTL (●●●●●) e UNIQUAC (▲▲▲▲▲).

Como observado na Tabela 11, os desvios médios obtidos em todos os casos sugerem que a metodologia de minimização da energia de Gibbs para o cálculo de equilíbrio de fases em sistemas contendo os compostos do meio reacional do biodiesel mostra-se eficiente, usando tanto o modelo termodinâmico NRTL quanto o modelo termodinâmico UNIQUAC (Figuras 13, 14, 15, 16, 17 e 18), com destaque para a modelagem com NRTL que apresentou os menores desvios em todos os sistemas estudados.

Tabela 11 – Desvios médios obtidos pela minimização da energia de Gibbs para os sistemas estudados com suas respectivas referências.

	Sistema	Referência	Desvio médio Δw (%)	
			UNIQUAC	NRTL
Binário Líquido-Líquido	Biodiesel metílico de soja - Glicerol	Ferrari (2009)	0,12	0,10
Binário Líquido-Vapor	Glicerol - Metanol	Soujanya <i>et al.</i> (2010)	0,68	0,62
Ternário Líquido-Líquido	Biodiesel metílico de soja/Glicerol/Metanol	Ferrari (2009)	0,85	0,55
	Biodiesel etílico de soja/Glicerol/etanol	Lanza (2008)	0,30	0,16

5.2.2. Usando o modelo UNIFAC

Neste trabalho, foi avaliado também o desempenho do modelo UNIFAC a fim de prever o comportamento de fases de ELL para sistemas contendo os componentes presentes na formação de biodiesel. Dessa forma, para validar a consistência do modelo UNIFAC utilizado, foi feita uma comparação dos valores calculados neste trabalho e os simulados por McDonald e Floudas (1995b) para o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas etanoato de butila – água e água – n-propanol – n-hexano. Para os resultados apresentados no Apêndice C, pode-se verificar que o algoritmo utilizado para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido mediante a minimização da energia de Gibbs junto como o modelo UNIFAC é consistente e confiável, devido que os resultados estão em boa concordância com os resultados apresentados por McDonald e Floudas (1995b), quem também utilizaram a metodologia da minimização de Gibbs para os cálculos.

A seguir serão apresentados os resultados dos testes feitos para os sistemas ternários em equilíbrio líquido-líquido a várias temperaturas dos sistemas: Oleato de metila (1) + Metanol (2) + Glicerol (3), Linoleato de metila (1) + Metanol (2) + Glicerol (3), Oleato de etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3) e Linoleato de etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3). É importante dizer que todos os parâmetros estruturais e de interação binária para os grupos do modelo UNIFAC utilizados neste trabalho foram obtidos do Magnussen *et al.* (1981).

Oleato de Metila (1) + Metanol (2) + Glicerol (3)

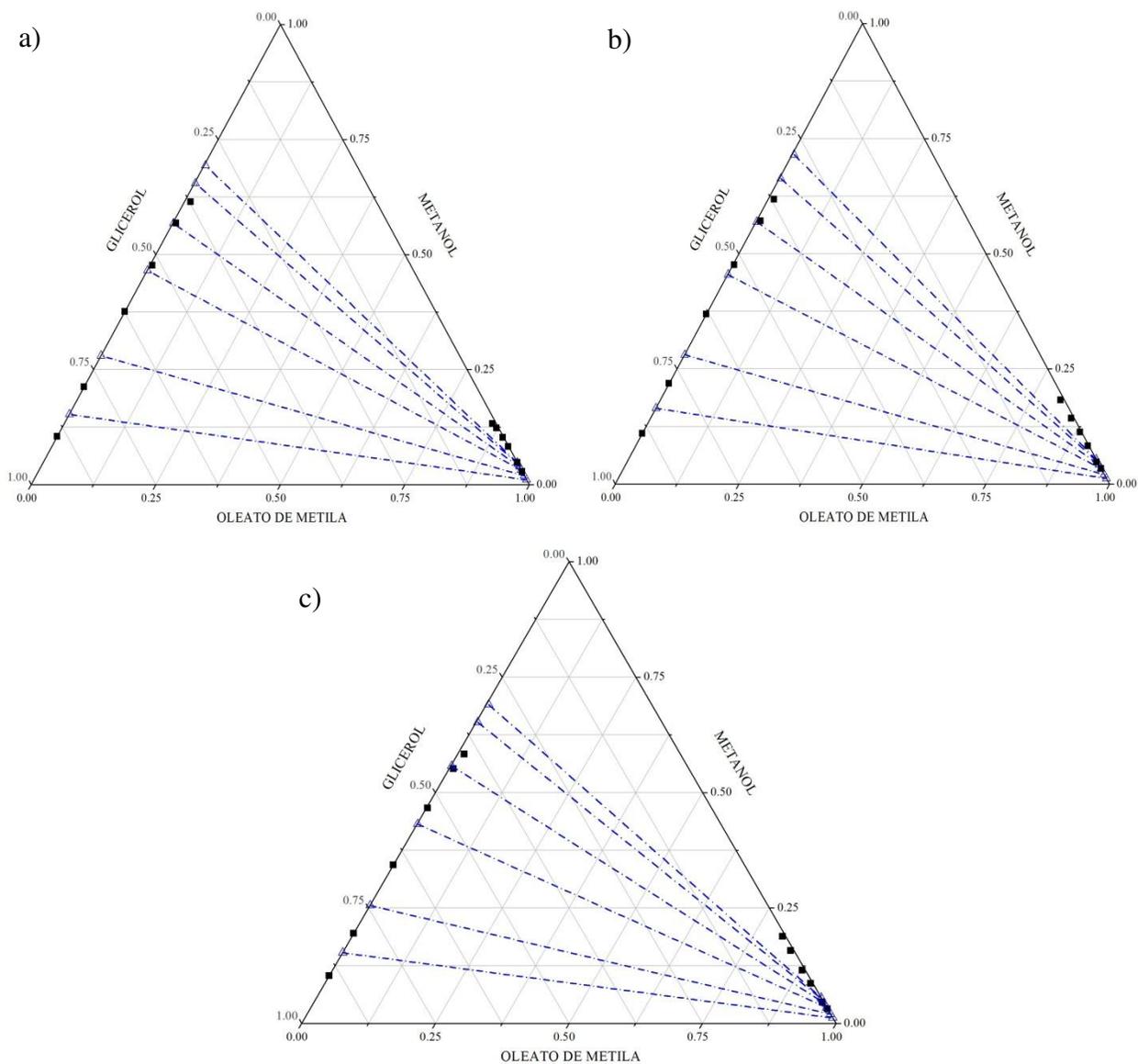


Figura 19 – Diagrama ternário do sistema Oleato de Metila + Metanol + Glicerol: (a) 25 °C; (b) 35 °C; (c) 45 °C. (fração mássica). Dados experimentais (■) (LEE *et al.*, 2010), calculados com o modelo UNIFAC (—○—).

Linoleato de Metila (1) + Metanol (2) + Glicerol (3)

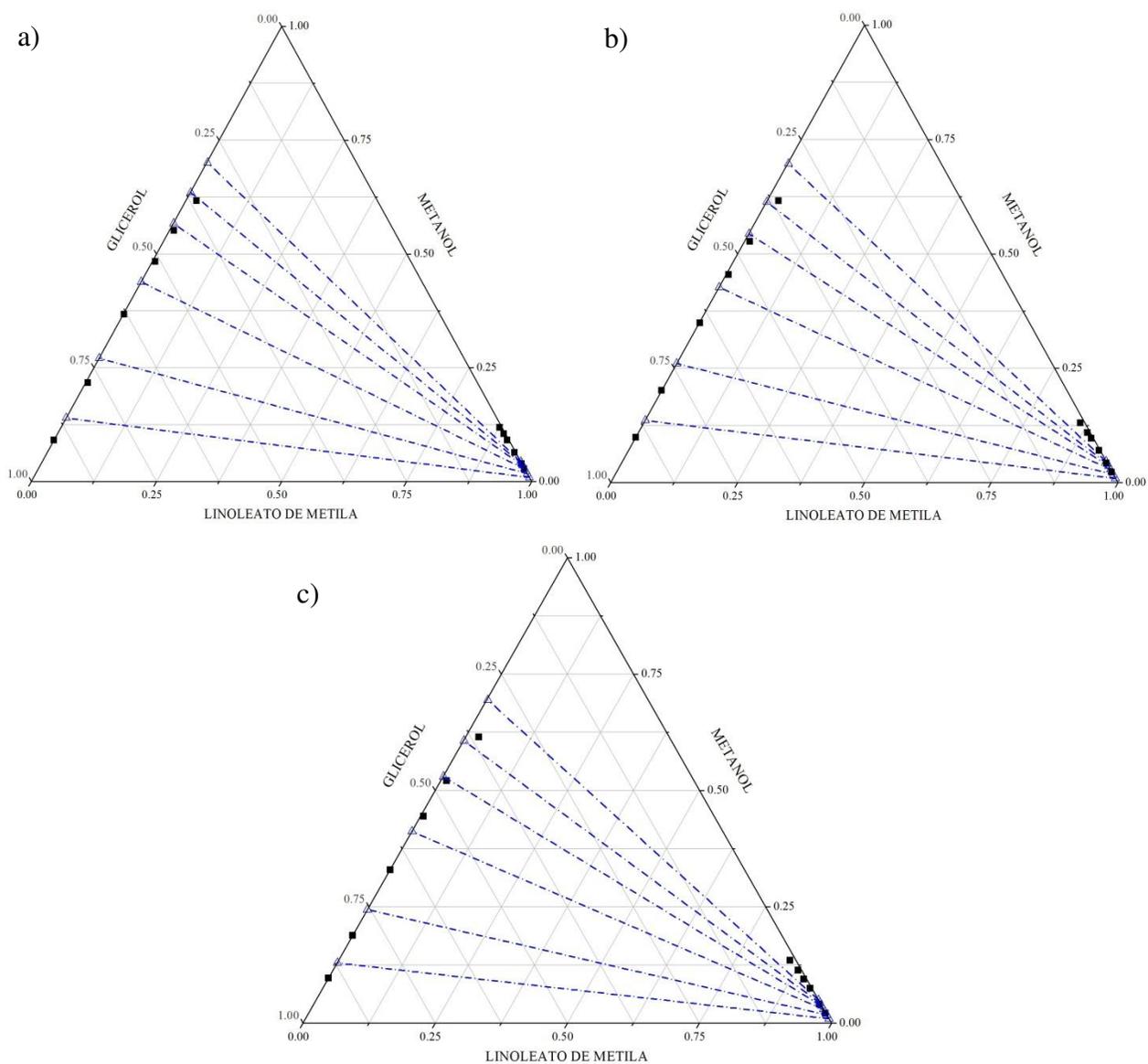


Figura 20 – Diagrama ternário do sistema Linoleato de Metila + Metanol + Glicerol: (a) 25 °C; (b) 35 °C; (c) 45 °C. (fração mássica). Dados experimentais (■) (LEE *et al.*, 2010), calculados com o modelo UNIFAC (---○---).

Oleato de Etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3)

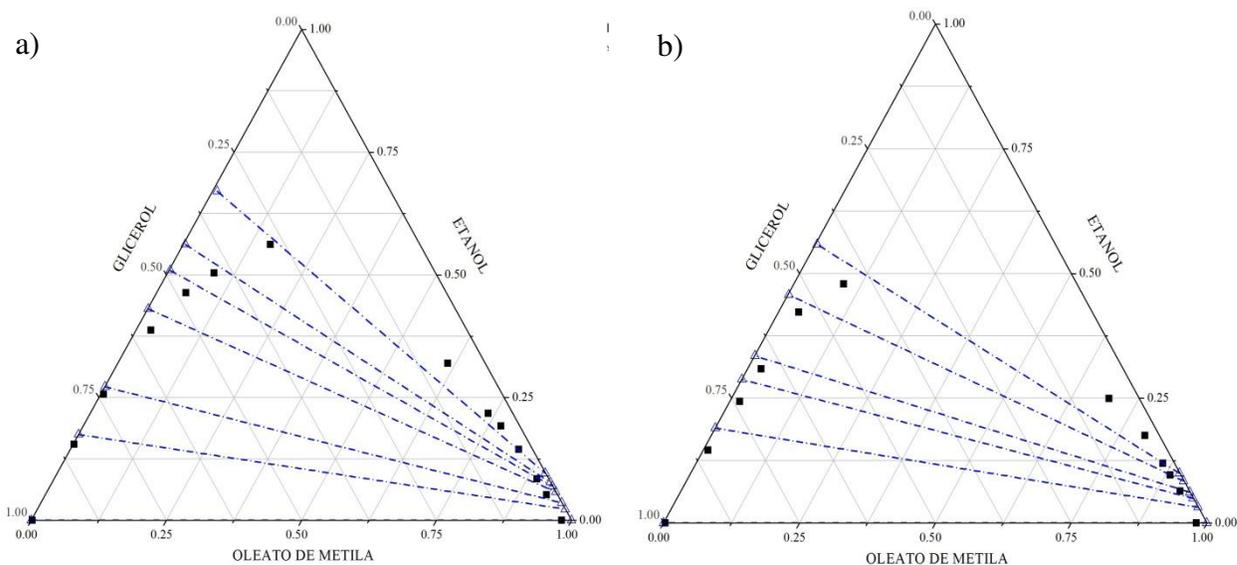


Figura 21 – Diagrama ternário do sistema Oleato de Etila + Etanol + Glicerol: (a) 50 °C; (b) 80 °C. (fração mássica). Dados experimentais (■) (FOLLEGATTI-ROMERO *et al.*, 2012), calculados com o modelo UNIFAC (—○—).

Linoleato de Etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3)

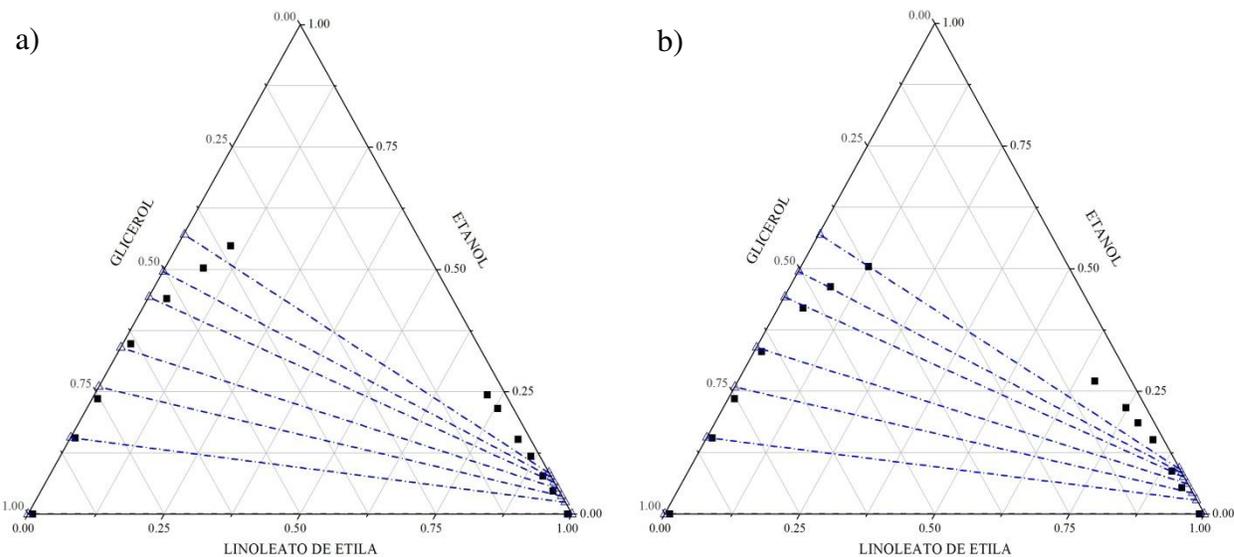


Figura 22 – Diagrama ternário do sistema Linoleato de Etila + Etanol + Glicerol: (a) 50 °C; (b) 80 °C. (fração mássica). Dados experimentais (■) (FOLLEGATTI-ROMERO *et al.*, 2012), calculados com o modelo UNIFAC (—○—).

Tabela 12 – Desvios médios apresentados pelo modelo UNIFAC a diferentes temperaturas.

Sistema	Temperatura [K]	Desvio médio Δw (%)
Oleato de metila + Metanol + Glicerol	298,15	5,67
	308,15	6,47
	318,15	6,75
Linoleato de metila + Metanol + Glicerol	298,15	4,98
	308,15	5,26
	318,15	5,25
Oleato de etila + Etanol + Glicerol	323,15	8,52
	353,15	6,06
Linoleato de etila + Etanol + Glicerol	323,15	6,59
	353,15	7,55

O modelo preditivo UNIFAC não se mostrou tão eficiente quanto aos modelos NRTL e UNIQUAC na modelagem do ELL para sistemas contendo compostos graxos. Essa menor precisão do modelo UNIFAC em relação aos modelos correlativos pode ser observada nas Figuras 19, 20, 21 e 22 onde percebe-se visualmente uma clara diferença entre os dados experimentais e os preditos por este modelo. Outro indicativo da menor eficiência do modelo UNIFAC apresenta-se na Tabela 12, onde se percebem ainda valores muito grandes do desvio quadrático médio para todos os sistemas avaliados. Essa menor precisão do modelo UNIFAC pode ser devido a suas características intrínsecas inerentes a modelos de contribuição de grupos e sua natureza preditiva, principalmente se observa-se o comportamento das *tie lines* geradas pelo modelo nas regiões mais perto do ponto crítico.

5.3. Parâmetros Ajustados para os Compostos Presentes no Meio Reacional do Biodiesel

Os parâmetros de interação dos modelos NRTL e UNIQUAC foram estimados usando os algoritmos desenvolvidos neste trabalho. Esses parâmetros foram ajustados para diferentes sistemas a partir dos dados experimentais retirados da literatura e fornecidos pela Faculdade de Engenharia de Alimentos da URI (VENERAL, 2011), para o equilíbrio líquido-líquido e líquido vapor. Nas Tabelas 13, 14, 15 e 16 podem ser apreciados os parâmetros ajustados, para seu posterior uso na avaliação dos casos de estudos de equilíbrio químico e de fases.

Parâmetros para o caso de estudo 1 : Óleo de soja (1) + Metanol (2) + Biodiesel Metílico de Soja (3) + Glicerol (4)

Tabela 13 – Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC, estimados a partir de sistemas binários e ternários do equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor de sistemas contendo: Óleo de soja (1) + Metanol (2) + Biodiesel Metílico de Soja (3) + Glicerol (4).

Par ij	a_{ij} [K]	a_{ji} [K]	b_{ij}	b_{ji}
1-2	-486,23	-32,46	-0,38	-0,06
1-3	262,68	-295,80	-0,75	0,85
1-4	-555,27	-75,28	-0,78	0,10
2-3	378,58	-1003,48	-1,22	1,96
2-4	80,04	128,17	-1,12	-0,08
3-4	1197,8	-748,42	-8,84	2,77

Tabela 14 – Parâmetros de interação do modelo NRTL, estimados a partir de sistemas binários e ternários do equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor de sistemas contendo: Óleo de soja (1) + Metanol (2) + Biodiesel Metílico de Soja (3) + Glicerol (4).

Par ij	a_{ij} [K]	a_{ji} [K]	b_{ij}	b_{ji}	α_{ij}
1-2	901,63	2542,33	-2,37	4,32	0,30
1-3	-4,20	2,10	1,97	-1,43	0,30
1-4	1912,19	3941,44	0,66	12,66	0,30
2-3	-854,83	864,17	5,93	-3,21	0,37
2-4	485,94	-495,81	2,45	-0,58	0,20
3-4	-2771,60	3818,72	16,96	-4,06	0,20

Parâmetros para o caso de estudo 1 : Óleo de soja (1) + Etanol (2) + Biodiesel Etilico de Soja (3) + Glicerol (4)

Tabela 15 – Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC, estimados a partir de sistemas binários e ternários do equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor de sistemas contendo: Óleo de soja (1) + Etanol (2) + Biodiesel Etilico de Soja (3) + Glicerol (4).

Par ij	a_{ij} [K]	a_{ji} [K]	b_{ij}	b_{ji}
1-2	-700,31	203,74	1,52	-0,49
1-3	300,07	15,33	-1,69	0,43
1-4	-555,27	-75,28	-0,78	0,10
2-3	150,06	-394,42	-0,33	0,64
2-4	-502,85	702,66	1,53	-2,48
3-4	1064,68	-1473,10	-3,69	4,18

Tabela 16 – Parâmetros de interação do modelo NRTL, estimados a partir de sistemas binários e ternários do equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor de sistemas contendo: Óleo de soja (1) + Etanol (2) + Biodiesel Etilico de Soja (3) + Glicerol (4).

Par ij	a_{ij} [K]	a_{ji} [K]	b_{ij}	b_{ji}	α_{ij}
1-2	7071,72	402,31	-22,96	3,11	0,54
1-3	-1377,85	1358,36	4,602	-4,65	0,31
1-4	1912,19	3941,44	0,66	12,66	0,30
2-3	1058,72	516,71	-1,00	-1,81	0,53
2-4	1733,54	-1234,58	-3,90	3,68	0,20
3-4	-6957,17	4550,19	26,40	-1,79	0,46

No processo de ajuste, primeiro foram estimados os parâmetros dos sistemas binários que foram depois mantidos todos fixos para a estimativa dos parâmetros dos sistemas ternários. As fontes de onde foram retirados os dados experimentais especifica-se na Tabela 17, e os respectivos dados experimentais são apresentados no Anexo C.

É importante mencionar que só foram encontrados dados experimentais para um sistema contendo óleo de soja (Óleo de Soja + Etanol + Biodiesel Etilico de Soja), pelo que foi necessário

estimar os parâmetros restantes referentes a esses sistemas a partir do simulador *Aspen Plus v 7.1*, utilizando o método UNIFAC, para aqueles pares de parâmetros contendo o óleo de soja, para os sistemas dos quais careciam-se os dados experimentais. O método UNIFAC de estimação de parâmetros de interação binária de modelos termodinâmicos que utiliza o simulador *Aspen Plus* consiste na geração de um conjunto de dados pseudo-experimentais pelo método UNIFAC e, a partir desses dados, o simulador estima os parâmetros de outros modelos termodinâmicos, e embora esses parâmetros não sejam tão precisos, neste trabalho optou-se por usá-los, já que para os fins pretendidos, que é a predição do equilíbrio químico da reação de transesterificação, ditos parâmetros não irão a influenciar muito nos cálculos finais, devido que o óleo de soja é consumido quase na sua totalidade nesta reação (SILVA *et al.*, 2010)

Na Tabela 17 também podem ser apreciados os desvios médios para cada sistema ajustado, que indicam a boa qualidade na correlação entre dados experimentais e estimados pelo baixo valor do desvio médio, que em nenhum dos casos apresentou-se maior que 1,2 %, nos casos de sistemas em equilíbrio líquido-líquido, e nem maior do que 1.5 K para os casos de sistemas em equilíbrio líquido-vapor. De uma forma geral, os modelos correlativos NRTL e UNIQUAC, com um destaque maior para o NRTL, conseguiram representar com eficiência o comportamento das fases dos sistemas binários e ternários investigados. O melhor desempenho do modelo NRTL pode ser causado possivelmente pela flexibilidade paramétrica apresentada pelo modelo, já que os parâmetros α_{ij} e α_{ji} não foram fixados durante a estimativa, senão que foram tratados como variáveis de decisão ajustáveis; no entanto, foram definidas em um intervalo de 0,20 - 0,60.

Tabela 17 – Desvios encontrados durante o ajuste de parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, para os sistemas binários e ternários usados

Tipo de sistema	Componentes	Referência	Desvio Médio ^a		Desvio Máximo ^a		Intervalo de	Intervalo de
			NRTL	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC	Temperatura [K]	Pressão [mmHg]
Binário (ELV)	Etanol + Glicerol	Veneral (2011)	1,14	1,28	4,13	4,59	292,25 – 520,64	50 – 500
Binário (ELV)	Etanol + Glicerol	Oliveira <i>et al.</i> (2009)	0,72	0,75	2,47	2,30	263,51 – 453,99	760
Binário (ELV)	Etanol + Glicerol	Coelho (2011)	1,48	1,48	4,22	4,09	320,00 – 405,00	135 – 690
Binário (ELV)	Metanol + Glicerol	Veneral (2011)	0,78	1,10	3,40	4,37	282,55 – 520,64	50 – 500
Binário (ELV)	Metanol + Glicerol	Oliveira <i>et al.</i> (2009)	1,04	1,03	2,15	2,46	349,84 – 451,78	760
Binário (ELV)	FAEE + Etanol	Veneral (2011)	0,41	0,39	2,82	2,18	295,25 – 386,25	50 – 500
Binário (ELV)	FAME + Metanol	Veneral (2011)	0,40	0,43	2,03	1,79	282,55 – 365,35	50 – 500
Binário (ELL)	FAME + Glicerol	Ferrari (2008)	1,17	0,89	0,019	0,014	300,15 – 333,15	760
Ternário (ELV)	FAEE + Etanol + Glicerol	Veneral (2011)	0,29	0,28	0,48	0,46	295,55 – 341,65	50 – 500
Ternário (ELL)	FAEE + Etanol + Glicerol	Lanza (2008)	0,68	0,76	0,016	0,017	298,15 – 313,15	760
Ternário (ELL)	FAEE + Etanol + Glicerol	Liu <i>et al.</i> (2008)	1,05	1,24	0,045	0,023	300,15 – 343,15	760
Ternário (ELV)	FAME + Metanol + Glicerol	Veneral (2011)	1,09	0,26	2,66	0,69	282,65 – 328,45	50 – 500
Ternário (ELL)	FAME + Metanol + Glicerol	Ferrari (2008)	2,20	1,18	0,067	0,033	300,15 – 333,15	760
Ternário (ELL)	Óleo de Soja + Etanol + FAEE	Lanza (2008)	0,43	0,67	0,010	0,026	298,15 – 313,15	760

^a O desvio médio foi calculado pela Equação 77 para os sistemas em equilíbrio líquido-líquido, e pela Equação 78 para os sistemas em equilíbrio líquido-vapor. Erro médio e erro máximo em [K], para sistemas em equilíbrio líquido-vapor; Erro médio e erro máximo [%w], para sistemas em equilíbrio líquido-líquido.

5.4. Estimação de Propriedades

Devido à falta de dados experimentais para a entalpia e a energia de Gibbs padrão de formação que são requeridas para a minimização da energia de Gibbs, fez-se uma comparação entre os valores reportados na literatura e os valores estimados por diferentes métodos de contribuição de grupos, com o intuito de usar os valores estimados pelo método mais preciso para este tipo de composto. Nas Tabelas 18 e 19 são apresentados os resultados obtidos no processo de estimação da entalpia e a energia de Gibbs padrão de formação para alguns compostos graxos encontrados nos óleos vegetais, os quais encontram-se em maior proporção no óleo de soja.

Tabela 18 – Estimação da entalpia padrão de formação do gás ideal de alguns compostos graxos por métodos de contribuição de grupos.

Componente	Literatura	Método de Contribuição de grupo		
		JOBACK	BENSON	CONSTANTINOU & GANI
Glicerol	-577,90 ^a	-567,22	-573,38	-581,88
Ácido Palmítico	-723,00 ^a	-723,84	-724,13	-722,04
Ácido Esteárico	-764,00 ^a	-765,12	-765,38	-763,56
Ácido Oléico	-710,20 ^a	-647,90	-650,82	-649,15
Ácido Linoléico	-540,00 ^a	-530,68	-535,01	-536,22
Ácido Linolênico	-413,90 ^a	-413,46	-419,20	-423,28
Ácido Aráquico	-806,00 ^a	-806,40	-806,63	-805,09
Trioleína	-1844,00 ^a	-1825,00	-1838,00	-1841,00
% Erro relativo		1,82	1,50	1,60

^a DIPPR[®] Diadem public v.1.2.0.

Tabela 19 – Estimação da energia de Gibbs padrão de formação do gás ideal de alguns compostos graxos por métodos de contribuição de grupos.

Componente	Literatura	Método de Contribuição de grupo		
		JOBACK	BENSON	CONSTANTINOU & GANI
Glicerol	-447,10 ^a	-438,52	-440,55	-453,45
Ácido Palmítico	-260,00 ^a	-260,07	-262,27	-257,06
Ácido Esteárico	-243,80 ^a	-243,23	-245,81	-240,60
Ácido Oléico	-189,69 ^b	-163,01	-167,48	-162,77
Ácido Linoléico	-94,30 ^b	-82,79	-87,92	-85,63
Ácido Linolênico	-6,93 ^a	-2,57	-8,36	-8,49
Ácido Aráquico	-228,10 ^a	-226,39	-229,35	-224,14
Trioleína	-297,20 ^a	-263,83	-318,39	-272,27
% Erro relativo		10,91	5,24	7,49

^a DIPPR[®] Diadem public v.1.2.0 ; ^b YAWS 1999.

Os três métodos usados neste trabalho para a estimacão da entalpia e a energia de Gibbs de compostos graxos mostraram ser uma ferramenta útil para fazer uma boa aproximacão quando não têm-se disponíveis dados da literatura, nem as facilidades de fazer as medidas experimentais necessárias para conhecer ditas propriedades; no entanto, das Tabelas 18 e 19 pode-se apreciar que o método mais preciso para tal estimacão foi o método de Benson, o qual apresentou o erro relativo menor, na estimacão de ambas as propriedades.

A entalpia e a energia de Gibbs padrão de formacão dos componentes utilizados nos sistemas estudados podem ser vistas na Tabela 20, e no Apêndice E apresentam-se as propriedades para todos os componentes presentes nos pseudo-componentes assumidos.

Tabela 20 – Entalpia e energia de Gibbs padrão de formacão do gás ideal dos compostos utilizados nos estudos de caso.

Componente	Δh_f^0 [kJ mol ⁻¹]	Δg_f^0 [kJ mol ⁻¹]
Metanol	-200,94	-162,32
Etanol	-234,95	-167,85
Glicerol	-577,90	-447,10
FAEE	-590,96	-98,49
FAME	-557,56	-84,75
Óleo de soja	-1670,55	-200,51

O óleo de soja, o biodiesel etílico e o biodiesel metílico de soja, foram considerados como pseudo-componentes, pelo que as propriedades para esses compostos foram calculadas pela ponderacão molar dos componentes que encontram-se em maior proporçã no pseudo-componente respectivo, que no caso do biodiesel são ésteres etílicos e metílicos de ácidos graxos, e no caso do óleo de soja são os triacilgliceróis. As composições em ésteres etílicos e metílicos de ácidos graxos do biodiesel e as composições em ácidos graxos do óleo de soja foram proporcionadas pela Faculdade de Engenharia de Alimentos da URI (VENERAL, 2011), e são apresentadas no Anexo D. A composicão provável em triacilgliceróis do óleo de soja foi calculada pelo método proposto por Antoniosi Filho *et al.* (1995), e apresentada no Apêndice D;

no entanto, nos cálculos só foram levadas em conta aquelas composições em triacilgliceróis que encontram-se em maior proporção no óleo segundo a estimativa, e que representam mais do que 90% na composição total do óleo. Esses valores são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21 – Composição provável em triacilgliceróis para o óleo de soja

Principal TAG	NC ^a	ND ^b	Fração Molar (%)	PM (g/gmol)
OOP ^c	52	2	8,06	859,41
POLi	52	3	10,16	857,39
SOLi	54	3	3,94	885,45
LiLiP	52	4	12,62	855,38
OOLi	54	4	11,87	883,43
PLnLi	52	5	3,15	853,36
LiLiO	54	5	21,36	881,41
LiLiLi	54	6	21,62	879,40
LiLiLn	54	7	7,20	877,38

^a número de carbonos. ^b número de duplas ligações. ^c O = ác. oléico, P = ác. palmítico, S = ác. esteárico, Li = ác. linoléico.

Algumas das propriedades usadas neste trabalho foram retiradas da literatura, e as que não estavam disponíveis foram estimadas pelo método de Benson. É importante ressaltar que as propriedades retiradas da literatura não necessariamente foram os valores experimentais das propriedades, já que algumas foram estimadas pela ferramenta computacional *Gaussian-3*, que segundo os autores proporciona melhores resultados do que os métodos de contribuição de grupo (LAPUERTA *et al.*, 2010; POTRICH *et al.*, 2010), motivo pelo qual foram usados esses valores e não os estimados pelos métodos de contribuição de grupos.

A capacidade calorífica também foi estimada pelo método de Benson a diferentes temperaturas para os pseudo-componentes assumidos. Esses valores foram ajustados a um polinômio de terceiro grau para ser usado durante a minimização. Os coeficientes desse polinômio são mostrados na Tabela 22. No Apêndice E apresentam-se os coeficientes para a capacidade calorífica do gás ideal dos compostos que constituem os pseudo-componentes e dos quais, foram calculadas as ponderações respectivas.

Tabela 22 – Coeficientes para o cálculo da capacidade calorífica do gás ideal dos componentes estudados.

Componente	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i> * 10 ⁻²	<i>D</i> * 10 ⁻⁷
Metanol	12,54	0,12	-0,0042	0,0466
Etanol	4,87	0,24	-0,0124	0,3000
Glicerol	15,58	0,41	-0,0270	0,8000
FAEE	24,44	1,71	-0,0898	1,7904
FAME	-3,877	1,75	-0,1020	2,3550
Óleo de Soja	14,30	5,11	-2,9368	6,1920

$$C_p [J mol^{-1} K^{-1}] = A + B * T + C * T^2 + D * T^3 \quad [298 - 1000 K]$$

5.5. Cálculo do Equilíbrio Químico e de Fases

Nesta seção serão apresentados os resultados para a simulação da reação de transesterificação do óleo de soja, considerando o óleo e o biodiesel como pseudo-componentes e com reação de substituição total, ou seja, com a formação só do biodiesel e o glicerol (ver Figura 3). Também apresentaram-se os resultados considerando todos os triacilgliceróis presentes no óleo e todos os ésteres presentes no biodiesel, além de considerar o caso mais completo da reação de transesterificação, que é considerar todas as reações intermediárias para a possível formação de diacilgliceróis e monoacilgliceróis (ver Figura 4).

5.5.1. Considerando Pseudo-componente

Com os parâmetros de interação calculados na seção 5.3 e as propriedades citadas acima, diferentes testes foram realizados utilizando os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC, para simular o equilíbrio químico e de fases que ocorre durante a reação de transesterificação do óleo de soja com o etanol e o metanol, com variações na temperatura e na razão molar (óleo:álcool). É importante atentar para o fato que dados de equilíbrio químico e de fases combinado para sistemas contendo o óleo de soja, álcool, biodiesel e glicerol não foram encontrados na literatura; portanto, os resultados dos testes apresentados a seguir foram de caráter preditivo.

Caso de estudo 1 : Reação de transesterificação de óleo de soja com etanol

Tabela 23 – Resultados das simulações através da minimização da energia de Gibbs usando o modelo termodinâmico UNIQUAC da transesterificação do óleo de soja com etanol (composições em fração mássica).

Temperatura [°C]	Razão molar	Conversão [%]	Fases Formadas	Biodiesel	Etanol	Glicerol	Óleo
30	1:3	93,66	Fase1: Biodiesel	0,92364	0,00720	0,00974	0,05942
			Fase2: Alcoólica	0,00012	0,02587	0,97401	0,00000
	1:6	99,12	Fase1: Biodiesel	0,88152	0,09957	0,01885	0,00006
			Fase2: Alcoólica	0,00598	0,32044	0,67359	0,00000
	1:9	99,99	Fase1: Biodiesel	0,79455	0,17909	0,02634	0,00001
			Fase2: Alcoólica	0,04088	0,51106	0,44805	0,00000
40	1:3	95,10	Fase1: Biodiesel	0,92983	0,00696	0,00780	0,05541
			Fase2: Alcoólica	0,00031	0,02073	0,97896	0,00000
	1:6	99,96	Fase1: Biodiesel	0,88250	0,10205	0,01541	0,00005
			Fase2: Alcoólica	0,00534	0,29455	0,70011	0,00000
	1:9	99,99	Fase1: Biodiesel	0,79738	0,18097	0,02163	0,00001
			Fase2: Alcoólica	0,02950	0,49045	0,48005	0,00000

Tabela 24 – Resultados das simulações através da minimização da energia de Gibbs usando o modelo termodinâmico NRTL da transesterificação do óleo de soja com etanol (composições em fração mássica).

Temperatura [°C]	Razão molar	Conversão [%]	Fases Formadas	Biodiesel	Etanol	Glicerol	Óleo
30	1:3	93,66	Fase1: Biodiesel	0,91425	0,01410	0,01223	0,05942
			Fase2: Alcoólica	0,00056	0,03136	0,96305	0,00000
	1:6	99,12	Fase1: Biodiesel	0,89456	0,09015	0,01524	0,00005
			Fase2: Alcoólica	0,00488	0,35026	0,64486	0,00000
	1:9	99,99	Fase1: Biodiesel	0,81325	0,16826	0,01848	0,00001
			Fase2: Alcoólica	0,00781	0,53256	0,45963	0,00000
40	1:3	95,10	Fase1: Biodiesel	0,91986	0,00449	0,002024	0,05541
			Fase2: Alcoólica	0,00035	0,03542	0,964230	0,00000
	1:6	99,96	Fase1: Biodiesel	0,88989	0,08874	0,02132	0,00005
			Fase2: Alcoólica	0,00453	0,27196	0,72351	0,00000
	1:9	99,99	Fase1: Biodiesel	0,77463	0,20100	0,02436	0,00001
			Fase2: Alcoólica	0,03232	0,47235	0,49533	0,00000

Caso de estudo 2 : Reação de transesterificação de óleo de soja com metanol

Tabela 25 – Resultados das simulações através da minimização da energia de Gibbs usando o modelo termodinâmico UNIQUAC da transesterificação do óleo de soja com metanol (composições em fração mássica).

Temperatura [°C]	Razão molar	Conversão [%]	Fases Formadas	Biodiesel	Etanol	Glicerol	Óleo
30	1:3	95,99	Fase1: Biodiesel	0,96986	0,01546	0,00074	0,01469
			Fase2: Alcoólica	0,00071	0,08121	0,91808	0,00000
	1:6	99,99	Fase1: Biodiesel	0,83586	0,16413	0,00283	0,00001
			Fase2: Alcoólica	0,00100	0,70618	0,29282	0,00000
40	1:9	100,00	Fase1: Biodiesel	0,81096	0,18903	0,00380	0,00000
			Fase2: Alcoólica	0,00128	0,84026	0,15846	0,00000
	1:3	96,65	Fase1: Biodiesel	0,97445	0,01199	0,00074	0,01357
			Fase2: Alcoólica	0,00021	0,08118	0,91861	0,00000
	1:6	99,99	Fase1: Biodiesel	0,86576	0,13424	0,00857	0,00001
			Fase2: Alcoólica	0,00055	0,71674	0,28271	0,00000
	1:9	100,00	Fase1: Biodiesel	0,84495	0,15504	0,00485	0,00000
			Fase2: Alcoólica	0,00092	0,84420	0,15488	0,00000

Tabela 26 – Resultados das simulações através da minimização da energia de Gibbs usando o modelo termodinâmico NRTL da transesterificação do óleo de soja com metanol (composições em fração mássica).

Temperatura [°C]	Razão molar	Conversão [%]	Fases Formadas	Biodiesel	Etanol	Glicerol	Óleo
30	1:3	95,99	Fase1: Biodiesel	0,95363	0,01821	0,01347	0,01469
			Fase2: Alcoólica	0,00108	0,07836	0,92056	0,00000
	1:6	99,99	Fase1: Biodiesel	0,82533	0,17363	0,00103	0,00001
			Fase2: Alcoólica	0,00153	0,68422	0,31425	0,00000
40	1:9	100,00	Fase1: Biodiesel	0,79565	0,15205	0,00523	0,00000
			Fase2: Alcoólica	0,00188	0,86326	0,13486	0,00000
	1:3	96,65	Fase1: Biodiesel	0,97102	0,01416	0,00125	0,01357
			Fase2: Alcoólica	0,00085	0,07559	0,92356	0,00000
	1:6	99,99	Fase1: Biodiesel	0,86012	0,12264	0,01723	0,00001
			Fase2: Alcoólica	0,00071	0,72356	0,27573	0,00000
	1:9	100,00	Fase1: Biodiesel	0,83863	0,15083	0,01054	0,00000
			Fase2: Alcoólica	0,00109	0,85369	0,14528	0,00000

Como pode-se visualizar da análise das Tabelas 23, 24, 25 e 26, o uso dos modelos termodinâmicos NRTL ou UNIQUAC apresentou diferenças apenas nos resultados das composições das fases formadas após a reação, e não nas conversões obtidas pelas simulações, já que esses modelos representam muito bem o equilíbrio de fases e desse modo influenciam pouco nos resultados da conversão da reação, pois esta última depende mais das propriedades de formação dos reagentes. Na predição das fases formadas pelas simulações após a reação, observou-se que, como é indicado na literatura, foram formadas duas fases: uma fase rica em biodiesel com pequenas quantidades do glicerol e uma parte do excesso do álcool usado, e outra fase composta pela restante quantidade de álcool, o glicerol e uma quantidade muito pequena de biodiesel formado.

Por outro lado, observou-se que, quando usada uma razão molar óleo:álcool de 1:6 e 1:9, obtiveram-se as maiores conversões no equilíbrio, o que está em concordância com as razões ótimas usadas na prática, que na transesterificação ácida é de 1:6 e na transesterificação alcalina é de 1:9. Também percebeu-se que o aumento da temperatura não influencia muito na conversão do equilíbrio, pois a uma temperatura de 30 °C com razão molar de 1:6 e de 1:9 a conversão é completa; no entanto, para uma razão molar de 1:3, caso em que a conversão não foi completa, o aumento da temperatura evidenciou um leve aumento na conversão do equilíbrio. No geral, em diferentes processos na produção de biodiesel, a temperatura utilizada é em torno de 35 a 60°C (ALLEN *et al.*, 1999; DORADO *et al.*, 2004), dependendo do tipo de álcool e catalisador usado. É importante mencionar que a maior conversão encontrada, e que foi reportada na literatura para a reação de transesterificação do de óleo de soja com etanol foi de 96 % após 80 minutos reação, com uma razão molar de 1:9 a 40 °C usando hidróxido de sódio como catalisador (SILVA *et al.*, 2010). Para a transesterificação do óleo de soja com metanol, a máxima conversão reportada é de 98 % após 40 minutos da reação, com uma razão molar de 1:6 a 50 °C usando hidróxido de sódio como catalisador (PINZI *et al.*, 2011). Pode-se notar que a conversão reportada da transesterificação do óleo de soja é bastante alta quando usado um excesso de álcool; no entanto, em nenhum dos casos a conversão foi completa (100%), como aconteceu nas simulações realizadas neste trabalho. Apesar disso, essa diferença era esperada, uma vez que nas simulações não se leva em consideração a taxa de reação e sua cinética, pelo que as conversões obtidas são o ponto máximo que pode alcançar a reação.

Finalmente, e devido a que algumas propriedades para o óleo e o biodiesel foram estimadas por métodos de contribuição de grupo, não é garantido que tais propriedades estejam perto do valor experimental. Assim, o cálculo do equilíbrio químico e de fases foi realizado usando a entalpia e a energia de Gibbs padrão de formação estimadas pelos diferentes métodos de contribuição de grupos utilizados, a fim de ter uma ideia da sensibilidade das respostas obtidas em relação às propriedades estimadas (entalpia e energia de Gibbs padrão de formação).

Os resultados desses testes utilizando etanol e metanol são apresentados nas Tabelas 27 e 28 quando é usado o modelo UNIQUAC, de modo que pode-se perceber que a conversão, para uma razão molar de 1:3 é bastante sensível às propriedades estimadas, pois os resultados apresentados usando as propriedades estimadas de um método para outro acarretaram diferenças no resultado, o que leva a concluir que, se esses valores não forem conhecidos com precisão, a qualidade dos resultados ficará comprometida.

Tabela 27 – Comparação da conversão do equilíbrio da transesterificação do óleo de soja com etanol, em função das propriedades estimadas pelos diferentes métodos de contribuição de grupos utilizados.

Método	Pseudo-componente	Δh_f^0 ^a	Δg_f^0 ^a	Razão Molar óleo: álcool		
				1:3	1:6	1:9
				Conversão (%)		
JOBACK	Biodiesel etílico de soja	-591,81	-86,77	98,69	99,99	100,00
	Óleo de Soja	-1632,18	-200,51			
BENSON	Biodiesel etílico de soja	-593,21	-79,89	93,66	99,12	99,99
	Óleo de Soja	-1647,74	-195,80			
GANI	Biodiesel etílico de soja	-596,14	-75,08	98,86	100,00	100,00
	Óleo de Soja	-1654,88	-164,03			

^a kJ/mol

Tabela 28 – Comparação da conversão do equilíbrio da transesterificação do óleo de soja com metanol, em função das propriedades estimadas pelos diferentes métodos de contribuição de grupos utilizados.

Método	Pseudo-componente	Δh_f^0 ^a	Δg_f^0 ^a	Razão Molar óleo: álcool		
				1:3	1:6	1:9
				Conversão (%)		
JOBACK	Biodiesel metílico de soja	-571,17	-81,94	98,82	100,00	100,00
	Óleo de Soja	-1632,18	-200,51			
BENSON	Biodiesel Metílico de soja	-559,39	-83,51	95,99	99,99	100,00
	Óleo de Soja	-1647,74	-195,80			
GANI	Biodiesel Metílico de soja	-575,37	-83,31	99,50	100,00	100,00
	Óleo de Soja	-1654,88	-164,03			

^a kJ/mol

5.5.2. Considerando Todos os Compostos Reais Presentes

O cálculo do equilíbrio químico e de fases combinado foi predito também usando conjuntamente a metodologia da minimização da energia de Gibbs com o modelo termodinâmico UNIFAC, embora esse modelo não tenha tido uma boa representação dos dados experimentais no cálculo da predição do equilíbrio de fases (ELL) de compostos graxos como apresentado na secção 5,2,2. Não obstante, optou-se por fazer um teste para simular a reação da transesterificação utilizando todas as etapas intermediárias e todos os componentes presentes na reação, ou seja, não considerando o óleo e o biodiesel como pseudo-componente e, considerando a formação dos possíveis compostos que dão as reações intermediárias da transesterificação, i.e., os monoacilgliceróis e os diacilgliceróis. Nesse caso, para o óleo e o biodiesel só foram considerados aqueles componentes que encontram-se em maior proporção.

Dessa forma, foi escolhido o modelo UNIFAC para simular a reação de transesterificação nessas condições, devido à natureza preditiva do modelo e que este não requer de parâmetros de

interação característicos de cada mistura em particular. Os modelos termodinâmicos estudados anteriormente (UNIQUEAC e NRTL) não foram usados devido à grande quantidade de componentes e à falta de dados experimentais requeridos para o cálculo dos parâmetros de intenção de todos eles em cada modelo. A composição em triacilgliceróis para o óleo de soja usada nos cálculos foi apresentada na Tabela 21. No entanto, além dos compostos apresentados nessa tabela, para considerar as etapas intermediárias da reação de transesterificação foram feitas diferentes combinações para uma e duas substituições H do álcool nos triacilgliceróis, para as possíveis formações dos diacilgliceróis e monoacilgliceróis. A Tabela 29 apresenta todos os compostos considerados nos cálculos do caso mais completo da reação de transesterificação.

Tabela 29 – Compostos usados para simular o caso mais completo da reação de transesterificação

Triacilgliceróis *	Diacilgliceróis *	Monoacilgliceróis *	Ésteres e Álcoois
OOP	HOP	HHP	Palmitato de Etila
POLi	OHP	OHH	Estearato de Etila
SOLi	OOH	HOH	Oleato de Etila
LiLiP	HOLi	HHLi	Linoleato de etila
OOLi	PHLi	SHH	Linolenato de Etila
PLnLi	SHLi	HLiH	Palmitato de Metila
LiLiO	SOH	HLnH	Estearato de Metila
LiLiLi	HLiP	HHLn	Oleato de Metila
LiLiLn	LiLiH	-----	Linoleato de Metila
-----	HLnLi	-----	Linolenato de Metila
-----	PLnH	-----	Etanol
-----	HLiO	-----	Metanol
-----	LiHO	-----	Glicerol
-----	LiHLi	-----	-----
-----	HLiLn	-----	-----
-----	LiHLn	-----	-----

* ° O = ac. oléico, P = ác. palmítico, S = ác. esteárico, Li = ác. linoleico, Ln = ác. Linolenico, H = substituição pelo álcool.

A energia de Gibbs e a entalpia de formação dos mono e diacilgliceróis foram estimadas pelos métodos de contribuição de grupos Joback, Benson e Gani, enquanto a capacidade calorífica do gás ideal foi estimada só pelo método de Joback devido ao grande número de compostos e à simplicidade do método. No Apêndice E são apresentadas as propriedades calculadas pelos diferentes métodos de contribuição de grupos para todos os compostos utilizados. A seguir são apresentados os resultados do cálculo do equilíbrio químico e de fases na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol e etanol.

Caso de estudo 1 : Reação de transesterificação de óleo de soja com etanol

Tabela 30 – Conversão da transesterificação do óleo de soja com etanol calculada através da minimização da energia de Gibbs e o modelo UNIFAC, para as diferentes predições das propriedades dos compostos.

Conversão do óleo (%)				
Temperatura [°C]	Razão Molar óleo: álcool	Método de contribuição de grupo *		
		BENSON	JOBACK	GANI
30	1:3	98,01	97,05	96,47
	1:6	99,08	98,95	99,05
	1:9	99,98	99,95	99,96
40	1:3	98,15	97,50	97,14
	1:6	99,90	99,93	99,94
	1:9	100,00	99,98	99,97

* Método de contribuição de grupo usado para a predição das propriedades usadas nos cálculos

Caso de estudo 2 : Reação de transesterificação de óleo de soja com metanol

Tabela 31 – Conversão da transesterificação do óleo de soja com metanol calculada através da minimização da energia de Gibbs e o modelo UNIFAC, para as diferentes predições das propriedades dos compostos.

Conversão do óleo (%)				
Temperatura [°C]	Razão Molar óleo: álcool	Método de contribuição de grupo *		
		BENSON	JOBACK	GANI
30	1:3	93,08	98,79	95,80
	1:6	99,80	99,99	99,91
	1:9	99,98	100,00	99,95

Continuação da Tabela 31 – Conversão da transesterificação do óleo de soja com metanol calculada através da minimização da energia de Gibbs e o modelo UNIFAC, para as diferentes predições das propriedades dos compostos.

		Conversão do óleo (%)		
Temperatura [°C]	Razão Molar óleo: álcool	Método de contribuição de grupo *		
		BENSON	JOBACK	GANI
40	1:3	95,50	99,56	96,20
	1:6	99,95	100,00	99,93
	1:9	100,00	100,00	99,95

* Método de contribuição de grupo usado para a predição das propriedades usadas nos cálculos

Uma vez mais, nas simulações da reação de transesterificação com o modelo UNIFAC formaram-se duas fases separadas, uma rica em ésteres e outra rica em álcool e glicerol (Os resultados da separação de fases apresentam-se no Apêndice B). Da mesma forma que usando os modelos NRTL e UNIQUAC, com a utilização do modelo UNIFAC também a conversão do óleo foi quase completa para as diferentes razões álcool:óleo utilizadas, o que descarta o fato que a conversão de equilíbrio de quase 100% seja por negligenciar a formação de DAG (diacilgliceróis) e MAG (monoacilgliceróis), já que neste caso foram consideradas todas as reações intermediárias para a possível formação desses compostos e ainda assim a conversão ficou bastante alta. Desse modo, pode-se dizer que a consideração de pseudo-componentes é uma forma bastante útil de simplificar os cálculos que envolvem compostos graxos, tais como os óleos vegetais e o biodiesel.

Pode-se observar também nas Tabelas 30 e 31, que os resultados em termos de conversão são bastante sensíveis às propriedades de formação dos compostos (energia de Gibbs e entalpia padrão de formação), da mesma forma que ocorreu com os cálculos utilizando os modelos termodinâmicos NRTL e UNIFAC. No entanto, com todos os testes realizados nesta pesquisa pode-se dizer que a conversão no equilíbrio da reação de transesterificação do óleo de soja tanto com metanol quanto com etanol, estão bastante perto de conversão completa usando a razão estequiométrica da reação, mas também cabe atentar para o fato que todos estes cálculos são só preditivos.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1. CONCLUSÕES

A metodologia do cálculo do equilíbrio químico e de fase mediante a minimização da energia de Gibbs do sistema mostrou-se robusta, rápida e confiável para a predição das fases presentes no equilíbrio termodinâmico de sistemas em equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor, e também para a análise termodinâmica da reação de transesterificação de óleos vegetais, podendo ser aplicada a outros tipos de sistemas reacionais de misturas multicomponentes, além de ser possível a sua utilização em casos de estudos do meio reacional do biodiesel.

Os resultados obtidos empregando a metodologia proposta, evidenciaram a necessidade do conhecimento confiável dos parâmetros de interação binária quando usados os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC, e das propriedades termodinâmicas do gás ideal, para os componentes presentes no meio reacional.

Há uma vantagem em colocar o problema na forma de uma minimização global, em vez da estratégia de encontrar raízes, pois evita uma análise em duas etapas para o cálculo do equilíbrio químico e de fases.

A utilização da programação não-linear (PNL) para o cálculo do equilíbrio químico e de fases com a obtenção do ótimo global, só foi possível devido à manipulação dos modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, já que a natureza não-convexa destes ocasiona

surgimentos de mínimos locais. A vantagem de utilizar a programação não-linear, neste caso, é o tempo computacional, razoavelmente pequeno, necessário para a resolução do problema.

A utilização da ferramenta computacional GAMS para a estimação de parâmetros de interação binária dos modelos termodinâmicos, e para a implementação da metodologia proposta do cálculo do equilíbrio químico e de fases combinado, mostrou-se eficiente e rápida na convergência para o mínimo global.

A partir dos resultados obtidos pela metodologia de ajustes proposta, é possível dizer que os parâmetros obtidos reproduzem os dados experimentais, melhorando significativamente os valores dos parâmetros ajustados encontrados na literatura, o que garante que esses parâmetros possam ser usados para simular a separação entre as fases presentes na produção do biodiesel.

Em relação aos modelos termodinâmicos estudados para representar a não idealidade das fases líquidas presentes no sistema reacional do biodiesel, pode-se dizer que os dois modelos (NRTL e UNIQUAC) podem ser usados para dar uma boa representação e modelar o comportamento das fases formadas nestes sistemas. Enquanto o modelo UNIFAC pode-se dizer que não consegue prever razoavelmente as composições no equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo compostos graxos de cadeias longas de carbonos. De modo que não encontra-se adequada a utilização desse modelo para simular processos envolvendo a transesterificação.

6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para continuidade desse trabalho:

- Inserir os termos de não idealidade tanto na fase vapor quanto na fase líquida e utilizar a metodologia da minimização da energia de Gibbs para fazer o cálculo do equilíbrio de fases com e sem reação química. Podendo assim representar a fase líquida pelos modelos termodinâmicos estudados neste trabalho e a fase vapor mediante as equações de estado conhecidas para usar uma abordagem Gamma-Phi na modelagem termodinâmica. Comparar os resultados pelo fato de inserir ou não esses termos de não idealidade.

- Fazer cálculos do equilíbrio químico e de fases para o caso mais geral possível; que incluiria a possível formação da fase sólida, líquida e vapor, para um número qualquer de componentes.

- Ajustar os parâmetros do modelo UNIFAC para os grupos dos compostos graxos e para o glicerol, de forma que o modelo possa ser estendido a fim de descrever o equilíbrio de fases de misturas multicomponentes de interesse na produção de biodiesel.

BIBLIOGRAFIA

ALLEN, C.A.W.; WATTS, K.C.; ACKMAN, R.G.; PEGG, M.J. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. *Fuel*. v.78. p. 1319-1326, 1999.

ALVAREZ, V. H.; LARICO, R.; IANOS, Y.; AZNAR, M. Parameter estimation for VLE calculation by global minimization: the genetic algorithm. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v.25, p. 409-418, 2008.

ANDERSON, T. F.; PRAUSNITZ, J.M. Application of the UNIQUAC equation to Calculation of multicomponent phase equilibria. 1. Vapor-Liquid equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v.17, p.552-561, 1978.

ANDERSON, T.F.; ABRAMS, D.S.; GRENS II, E.A. Evaluation of Parameters for Nonlinear Thermodynamic Models. *AIChE Journal*. v.24, p.20-29, 1978.

ANTONIOSI FILHO, N.R.; MENDES, O.L.; LANÇAS, F.M. Computer prediction of triacilglicerol composition of vegetable oils by HRGC, J. *Chromatographia*, V.40, p.557-562, 1995.

BAJPAI, D.; TYAGI, V. K. Biodiesel: source, production, composition, croPERTIES and its benefits. *Journal of Oil Science*, v.55, p.487-502, 2006.

BAZARAA, M.S.; SHERALI, H.D.; SHETTY, C.M. Nonlinear Programming: Theory and Algorithms, 3 ed. Hoboken : J. Wiley, 2006. 853 p.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. Introdução à química de alimentos, 2 ed. São Paulo: Varela, 1992. 223 p.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, G.; CASTILLO-BORJA, F.; BRAVO-SANCHEZ, U.I. Thermodynamic calculations using a simulated Anneling optimization Algorithm. *Revista de Chimie*, v.58, p.369-378, 2007.

BRANCAGLIÃO DE JESUS, L. Aplicação de *Simulated Annealing* para Cálculo de Equilíbrio de Fases de Misturas Complexas. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2007.

BROOKE, A.; KENDRICK, D.; MEERAUS, A.; RAMAN, R. GAMS – A User's Guide. Washington, DC : GAMS Development Corporation, 2010. 281 p.

BUCALÁ V.; FORESTI M.L.; TRUBIANO G.; FERREIRA M.L.; BRIOZZO M.; BOTTINI S. Analysis of solvent-free ethyl oleate enzymatic synthesis at equilibrium conditions. *Enzyme and Microbial Technology*. V.38, p.914-920, 2006

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Trans. ASAE*, v.44, p.1429-1436, 2001.

CASTILLO, J.; GROSSMANN, I. E. Computation of phase and chemical equilibria. *Computers & Chemical Engineering*, v.6, p.181-184, 1982.

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

COHEN, N.; BENSON, S.W. Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods. *Chemical Reviews*, v.93, p.2419-2438, 1993.

COSTA, A.L.H.; DA SILVA, F.P.T.; PESSOA, F.L.P. Parameter estimation of thermodynamic models for high-pressure systems employing a stochastic method of global optimization. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.17, p.349-354, 2000.

DAUBERT, T. E. ; DANNER, R. P. *Data compilation tables of properties of pure compounds*. American Institute of Chemical Engineers, New York, 1985.

DEMIRBAS, A. Recent developments in biodiesel fuels. *International Journal of Green Energy*, v.4, p.15-26, 2007.

DIESEL, R. Internal-Combustion Engine. 15 Jul. 1895, 9 Aug. 1898. Diesel Motor Company of America, New York, U. S. Patent number. 608845.

DIPPR® Diadem. Information and data evaluation manager, public version 1.2.0, 2000.

DORADO, M.P.; BALLESTEROS, E.; DE ALMEIDA, J.A.; SCHELLERT, C.; LOHRLEIN, H.P.; KRAUSE, R. An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oils. *Trans. ASAE*, v.45, p.525-529, 2002.

DORADO, M.P.; BALLESTEROS, E.; MITTELBAACH, M.; LOPEZ, F.J. Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil. *Energy & Fuels*. v.18. p.1457-1462, 2004.

DRUD, A. CONOPT: A GRG code for large sparse dynamic nonlinear optimization problems. *Mathematical Programming*, v.31, p.153-191, 1985.

EDGAR, T.F.; HIMMELBLAU, D.M.; LASDON, L.S. Optimization of Chemical Process, 2 ed. New York : McGraw-Hill, 2001. 651 p.

ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology*, v.88, p. 513-522, 2007.

FERRARI, J.C. Equilíbrio de Fases Líquido-Líquido do Sistema Reacional do Biodiesel Metílico de Soja: Dados Experimentais e Modelagem. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciências Agrárias, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada (URI), Erechim, 2008.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia. *Quimica Nova*, v.28, p.19-23, 2005.

FOLLEGATTI-ROMERO, L.A.; OLIVEIRA, M.B.; BATISTA, F.R.; BATISTA, E.A.; COUTINHO, J.A.; MEIRELLES, A.J. Liquid-liquid equilibria for ternary systems containing ethyl esters, ethanol and glycerol at 323.15 and 353.15 K. *Fuel*, v.94, p. 386-394, 2012.

FRANÇA, B.B.; PINTO, F.M.; PESSOA, F.L.P.; ULLER, A.M.C. Liquid-liquid equilibria for castor oil biodiesel + glycerol + alcohol. *Journal of Chemical & Engineering*, v.54, p. 2359-2364, 2009.

FREDENSLUND, Aa.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC : A Group Contribution Method. Amsterdam. Elsevier, 1977. 380 p.

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

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H. Fatty esters from vegetable oils for use as a diesel fuel. *International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels*, Fargo, ND, USA, 1982.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H. Fatty esters from vegetable oils for use as a diesel fuel. *ibid*, 62:663 (1986).

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 61, p.1638-1643, 1984.

GAMS – The Solver Manuals. Washington, DC : GAMS Development Corporation, 2010. 638 p.

GANI, R.; CONSTANTINOU, L. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE Journal*, v.40, p.1697-1710, 1994.

GAU, C.Y.; BRENNECKE, J.F; STADTHERR, M.A. Reliable nonlinear parameter estimation in VLE modeling. *Fluid Phase Equilibria*, v.168, p.1-18, 2000.

GAUTAM, R.; SEIDER, W. D. Computation of phase and chemical equilibrium, Part I: Local and constrained minima in Gibbs free energy. *AIChE Journal*, v.25, p. 991-999, 1979a.

GAUTAM, R.; SEIDER, W. D. Computation of phase and chemical equilibrium, Part II: Phase-splitting. *AIChE Journal*, v.25, p.999-1006, 1979b.

GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.32, p.178-193, 1993.

GMEHLING, J.; LOHMANN, J.; JAKOB, A.; LI, J.; JOH, R. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension. . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.37, p.4876-4882, 1998.

GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 2. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v.21, p.118-127, 1982.

GMEHLING, J.; WITTIG, R.; LOHMANN, J.; JOH, R. A Modified UNIFAC (Dortmund) model. 4. revision and extension. . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.41, p.1678 - 1688, 2002.

GRIVA, I.; NASH, S.G.; SOFER, A. Linear and Nonlinear Optimization, 2 ed. Philadelphia : Society for Industrial and Applied Mathematics, 2009. 742 p.

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

HILLESTAD, M.; SORLIE, C.; ANDERSON, T.F.; OLSEN, L.; HERTZBERG, T. On estimating the error of local thermodynamic models – a general approach. *Computers & Chemical Engineering*, v.13, p.789-796, 1989.

HILLIER, F.S.; LIEBERMAN, G.J. Introduction to Mathematical Programming, 2 ed. New York : McGraw-Hill, 1995. 716 p.

ISSARIYAKULA, T.; KULKARNIA, M.G.; DALAI, A.K.; BAKHSHIA, N.N. Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system. *Fuel Processing Technology*, v.88, p. 429-436, 2007.

JOBACK, K.G.; REID, R.C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chemical Engineering Communications*, v.57, p.233-243, 1987.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual do Biodiesel. São Paulo : E. Blucher, 2005. 340 p.

KOJIMA, K.; TOCHIGI, K. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method. Amsterdam : Elsevier, 1979. 257 p.

KOKSOY, O. A nonlinear programming solution to robust multi-response quality problem. *Applied Mathematics and Computation*, v.196, p. 603-612, 2008.

KOSUGE, H.; IWAKABE, K. Estimation of isobaric vapor–liquid–liquid equilibria for partially miscible mixture of ternary system. *Fluid Phase Equilibria*, v.233, p.47-55, 2005.

LANZA, M. Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Reacionais de Etanolise e Glicerólise. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2008.

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

LEE, K-H.; SANDLER, S.I. The generalized van der Waals partition function-IV. Local composition models for mixtures of unequal-size molecules. *Fluid Phase Equilibria*, v.34, p. 113-147, 1987.

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 Equilibria*, v.299, p. 180-190, 2010.

LIU, K. Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipid in biological materials. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.71, p.1179-1187, 1994.

LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S. Liquid–liquid equilibrium for systems of (fatty acid ethyl esters + ethanol + soybean oil and fatty acid ethyl esters + ethanol + glycerol). *Journal of Chemical & Engineering*, v.53, p. 359-362, 2008.

LUENBERGER, D.G.; YE, Y. *Linear and Nonlinear Programming*, 3 ed. New York : Springer, 2008. 546 p.

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

MA, F.R.; CLEMENTS, L.D.; HANNA, M.A. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.37, p. 3768-3771, 1998.

MACEDO, E.A.; WEIDLICH, U.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 3. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v.22, p.676-678, 1983.

MACHADO, A.B; ARDILA, Y.C.; OLIVEIRA, L.H.; AZNAR, M.; WOLF MACIEL, M.R. Liquid-liquid equilibrium study in ternary castor oil biodiesel + ethanol + glycerol and quaternary castor oil biodiesel + ethanol + glycerol + naoh systems at (298.2 and 333.2) K. *Journal of Chemical & Engineering*, v.56, p.2196-2201, 2011.

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

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v.20, p.331-339, 1981.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.11, p.1300-1311, 2007.

MCDONALD, C.M.; FLOUDAS, C.A. Decomposition based and branch and bound global optimization approaches for the phase equilibrium problem. *Journal of Global Optimization*, v.5, p.205-251, 1994a.

MCDONALD, C.M.; FLOUDAS, C.A. Global optimization and analysis for the Gibbs free energy function using the UNIFAC, Wilson and ASOG equations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.34, p.1674-1687, 1995b.

MCDONALD, C.M.; FLOUDAS, C.A. Global optimization for the phase and chemical equilibrium problem: application to the NRTL equation. *Computers & Chemical Engineering*, v.19, p.1111-1139, 1995a.

MCDONALD, C.M.; FLOUDAS, C.A. GLOPEQ: A new computational tool for the phase and chemical equilibrium problem. *Computers & Chemical Engineering*, v.21, p.1-23, 1995c.

MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.10, p. 248-268, 2006.

MITTELBACH, M.; POKITS, B.; SILBERHOLZ, A. Production and fuel properties of fatty acid methyl esters from used frying oil. *Alternative Energy Conference*. Nashville, USA, 1992.

MOREIRA, J.R.; GOLDEMBERG, J. The alcohol program. *Energy Policy*, v.27, p.229-245, 1999.

MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos. São Paulo: Varela, 1998. 153 p.

NIESEN, V.G.; YESAVAGE, V.F. Application of a maximum likelihood method using implicit constraints to determine equation of state parameters from binary phase behavior data. *Fluid Phase Equilibria*, v.50, p.249-266, 1989.

NOUREDDINI, H.; MEDIKONDURU, V. Glycerolysis of fats and methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.74, p.419-425, 1997.

NOVÁK, J.P.; MATOUS, J.; PINCK, J. Liquid-Liquid Equilibria. Amsterdam : Elsevier, 1987. 320 p.

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 Equilibria*, v.280, p. 22-29, 2009

PETERSON, C.L.; REECE, D.L.; HAMMOND, B.J.; THOMPSON, J.; BECK, S.M. Processing, characterization and performance of eight fuels from lipids. *Applied Engineering in Agriculture*, v.13, p.71-79, 1997.

PINZI, S.; MATA-GRANADOS, J.M.; LOPEZ-GIMENEZ ,F.J.; LUQUE DE CASTRO, M.D.; DORADO, M.P. Influence of vegetable oils fatty-acid composition on biodiesel optimization. *Bioresource Technology*. v 102. p.1059-1065, 2011.

POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J.M.; O'CONNELL J.P. The Properties of Gases and Liquids, 5 ed. New York : MCGraw Hill, 2001. 768 p.

POTRICH, E.; VOLL, F.A.P.; CARDOZO-FILHO, I.; CABRAL, V.F. Estimativa de propriedades termodinâmicas de biodiesel com a utilização de programa de química quântica. *XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ)*, Foz Iguacu, Setembro, 2010.

POUSA, G.P.A; SANTOS, A.L.F; SUAREZ, P.A.Z. History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy.*, v.35, p.5393–5398, 2007.

PRAUSNITZ, J.M.; Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria. Englewood Cliffs : Prentice-Hall, 1980. 353 p.

PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTALER, R.N.; GOMEZ DE AZEVEDO, E. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 2 ed. Englewood Cliffs : Prentice-Hall, 1986. 600 p.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, v.84, p.335-340, 2005.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Use of vegetable oils as IC engine fuels-A review. *Renewable Energy*, v.29, p.727-742, 2004.

RAMAMURTHI, S.; BHIRUD, P. R.; MCCURDY A. R. Enzymatic methylation of canola oil deodorizer distillate. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.68, p.970-975, 1991.

REKLAITIS, G.V.; RAVINDRAN, A.; RAGSDELL, K.M. Engineering Optimization: Methods and Applications. New York : J. Wiley, 1983. 684 p.

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

RICKER, N.L. Comparison of methods for nonlinear parameter estimation. *Industrial Engineering Process Design and Development*. v.23, p.283-286, 1984.

ROSSI, C.C.R.S. Aplicação de Modelos de Programação Inteira para o Cálculo Simultâneo do Equilíbrio Químico e de Fases. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, 2006.

ROSSI, C.C.R.S.; BEREZUK, M.E.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Simultaneous calculation of chemical and phase equilibria using convexity analysis. *Computers & Chemical Engineering*, v.35, p.1226-1237, 2010.

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 Equilibria*, v.278, p.117-128, 2009.

SANDLER, S.I. Chemical and Engineering Thermodynamics, 3 ed. New York: J. Wiley, 1999. 772 p.

SHARMA, Y.C.; SINGH, B. Development of biodiesel: Current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, p.1646-1651, 2009.

SHARMA, Y.C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S.N. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. *Fuel*, v.87, p.2355–2373, 2008.

SILVA, G.F.; CAMARGO, F.L.; FERREIRA, A.L. Application of response surface methodology for optimization of biodiesel production by transesterification of soybean oil with ethanol. *Fuel Processing Technology*, v.92, p.407-413, 2011.

SILVA, N.L. Otimização das Variáveis de Processo da Transesterificação (Etanolise) do Óleo de Mamona: Produção de Biodiesel. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2006.

SIMONI, L.; YU DONG, L.; BRENNECKE, J.F.; STADTHERR, M.A. Reliable computation of binary parameters in activity coefficient models for liquid–liquid equilibrium. *Fluid Phase Equilibria*, v.255, p.138-146, 2007.

SIVAPRAKASAM, S.; SARAVANAN, C.G. Optimization of the transesterification process for biodiesel production and use of biodiesel in a compression ignition engine. *Energy & Fuels*, v.21, p.2998-3003, 2007.

SKJOLD-JØRGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v.18, p.714-722, 1979.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 6 ed. New York : McGraw -Hill, 2001. 789 p.

SMITH, W.R.; MISEN, R.W. Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms. New York : J. Wiley, 1982. 364 p.

SONNTAG, N.O.V. Reactions of fats and fatty acids. Bailey's industrial oil and fat byoducys, vol. 1, 4th edition, edited. Swern, D., New York : J. Wiley & Sons, 1979.

SOUZA, A.T. Aplicação de Métodos de Otimização para o Calculo do Equilíbrio Termodinâmico. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2004.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.4, p.111-133, 2000.

STRAGEVITCH, L. Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas de Não Eletrólitos. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas(UNICAMP), 1997.

TIEGS, D.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. revision and extension 4. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.26, p.159-161, 1987.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, v.86, p1097-1107, 2005.

VENERAL, J.G. Equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões de ésteres de ácidos graxos e de sistemas relacionados á produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciências Agrárias, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada (URI), Erechim, 2011.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparasion of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, v.92, p.297-305, 2004.

VOLL, F.A.P.; SILVA, C.; ROSSI, C.C.R.S.; GUIRARDELLO, R.; CASTILHOS, F.; OLIVEIRA, J.V.; CARDOZO-FILHO, L.; Thermodynamic analysis of fatty acid esterification for fatty acid alkyl esters production. *Biomass and Bioenergy*, v.35, p. 781-788, 2011.

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞ . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.26, p.1372-1381, 1987.

WHITE, W. B.; JOHNSON, S. M.; DANTZIG, G. B. Chemical equilibrium in complex mixtures. *Journal of Chemical Physics*, v.28, p.751-766, 1958.

WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, v.86, p.127-130, 1964.

YAWS C.L. Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals. New York : McGraw Hill, 1999. 779 p.

ZHU, Y.; WEN, H; XU, Z., Global stability analysis and phase equilibrium calculations at high pressures using the enhanced simulated annealing algorithm. *Chemical Engineering Science*, v.55, p.3451-3459, 2000.

ZHU, Y.; XU, Z., A reliable prediction of the global phase stability for liquid-liquid equilibrium through the simulated annealing algorithm: application to NRTL and UNIQUAC equations. *Fluid Phase Equilibria*, v.154, p.55-69, 1999.

Fontes da Internet

Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE). Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <http://www.abiove.com.br>. Acesso em abril de 2011.

United States Department of Agriculture (USDA). Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <http://www.usda.gov>. Acesso em abril de 2011.

Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE). Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <http://www.biblioteca.sebrae.com.br>. Acesso em abril de 2011.

NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, May 2010, Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.

ANEXO A: COEFICIENTE DE ATIVIDADE DO MODELO UNIFAC

O coeficiente de atividade γ_i é composto por duas contribuições: uma contribuição combinatorial e uma residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (\text{A.01})$$

A parte combinatorial é descrita pela seguinte equação:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \cdot \sum_{j=1}^{NC} l_j \cdot x_j \quad (\text{A.02})$$

Onde z é o índice de coordenação e, usualmente é tomado como 10. θ_i e Φ_i são as frações de área superficial e de volume da molécula respectivamente, e são dadas por:

$$\theta_i = q_i \cdot x_i / \sum_{i=1}^{NC} q_i \cdot x_i \quad (\text{A.03})$$

$$\Phi_i = r_i \cdot x_i / \sum_{i=1}^{NC} r_i \cdot x_i \quad (\text{A.04})$$

Onde q_i e r_i são constantes de área superficial e de volume associadas a cada componente em particular e definidas como:

$$q_i = \sum_{l=1}^{NG} v_{li} \cdot Q_l \quad (\text{A.05})$$

$$r_i = \sum_{l=1}^{NG} v_{li} \cdot R_l \quad (\text{A.06})$$

Onde Q_l e R_l são constantes dos grupos da área superficial e do volume respectivamente, e v_{li} representa o número de grupos do tipo l que compõe a molécula i . l_j é outro parâmetro do componente puro e definido como:

$$l_j = \frac{z}{2} \cdot (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{A.07})$$

A parte residual pode ser obtida usando a seguinte relação:

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_{l=1}^{NG} v_{li} \{ \ln \Gamma_l - \ln \Gamma_l^{(i)} \} \quad (\text{A.08})$$

Onde Γ_l é o coeficiente de atividade do grupo residual l na molécula i e, $\Gamma_l^{(i)}$ é o coeficiente de atividade residual do grupo l referente à solução contendo somente moléculas do tipo i ; o qual garante que $\ln \gamma_i \rightarrow 0$ quando $x_i \rightarrow 1$. Esses coeficientes de atividade residual são definidos como funções de frações de grupo efetivas, X_l , como segue:

$$X_l = \sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot v_{li} / \sum_{i=1}^{NC} \sum_{m=1}^{NG} x_i \cdot v_{mi} \quad (\text{A.09})$$

Onde: x_i é a fração molar do componente i na mistura; v_{mi} é a quantidade do grupo m na molécula i . Para obter o coeficiente de atividade residual temos:

$$\ln \Gamma_l = Q_l \left\{ 1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{NG} \Theta_m \cdot \Psi_{ml} \right) - \sum_{m=1}^{NG} \left(\Theta_m \cdot \Psi_{lm} / \sum_{n=1}^{NG} \Theta_n \cdot \Psi_{nm} \right) \right\} \quad (\text{A.10})$$

Onde Θ_m é a fração de área do grupo calculada pela seguinte equação;

$$\Theta_m = Q_l \cdot X_l / \sum_{m=1}^{NG} Q_m \cdot X_m \quad (\text{A.11})$$

O parâmetro de interação do grupo binário Ψ_{lm} é dado por:

$$\Psi_{lm} = \exp \left(-\frac{a_{lm}}{T} \right) \quad (\text{A.12})$$

Onde a_{lm} é energia de interação entre os grupos l e m . Este parâmetro não é simétrico, de modo que $a_{lm} \neq a_{ml}$, e assumido independente da temperatura. A Equação (A.10) também é válida para $\Gamma_l^{(i)}$ estabelecendo $X_l = 1$ com $X_{m \neq l} = 0$.

ANEXO B: EQUAÇÕES DOS MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS USADOS

Método de Joback:

$$\Delta g_f^0(298,15) = 53,88 + \sum_k^{NG} N_k \cdot \Delta g_f^k \quad (\text{B.01})$$

$$\Delta h_f^0(298,15) = 68,29 + \sum_k^{NG} N_k \cdot \Delta h_f^k \quad (\text{B.02})$$

$$C_p(T) = \left\{ \sum_k^{NG} N_k \cdot \Delta C_{pA}^k - 37,93 \right\} + \left\{ \sum_k^{NG} N_k \cdot \Delta C_{pB}^k + 0,210 \right\} \cdot T$$

$$+ \left\{ \sum_k^{NG} N_k \cdot \Delta C_{pC}^k - 3,91E - 04 \right\} \cdot T^2 + \left\{ \sum_k^{NG} N_k \cdot \Delta C_{pD}^k + 2,06E - 07 \right\} \cdot T^3 \quad (\text{B.03})$$

Em que N_k é o número de grupos de tipo k na molécula, os ΔF^k são os valores dos parâmetros de contribuição de cada grupo k que encontram-se tabelados em Poling *et al.* (2000), para cada propriedade específica, e T é a temperatura em kelvin.

Método de Constantinou e Gani:

$$\Delta g_f^0(298,15) = -14,83 + \left[\sum_k^{NG1} N_k \cdot \Delta g1_f^k + W \cdot \sum_j^{NGj} M_j \cdot \Delta g2_f^j \right] \quad (\text{B.04})$$

$$\Delta h_f^0(298,15) = 10,835 + \left[\sum_k^{NGk} N_k \cdot \Delta h_1^k + W \cdot \sum_j^{NGj} M_j \cdot \Delta h_2^j \right] \quad (\text{B.05})$$

Em que N_k é o número de grupos de primeira ordem de tipo k na molécula, M_j é o número de grupos de segunda ordem de tipo j na molécula, e os ΔF^k são os valores dos parâmetros respectivos para cada propriedade que encontram-se tabelados em Poling *et al.* (2000).

Método de Benson:

Os valores dos grupos Benson (Poling *et al.*, 2000) podem ser usados para obter diretamente a entalpia padrão de formação e a capacidade calorífica, seguindo as seguintes relações:

$$\Delta h_f^0(298,15) = \sum_k^{NG} N_k \cdot \Delta h_f^k \quad (\text{B.06})$$

$$C_p(T) = \sum_k^{NG} N_k \cdot C_p^k(T) \quad (\text{B.07})$$

Onde N_k é o número de grupos de tipo k na molécula e os ΔF^k são os valores dos parâmetros dos grupos Benson de cada propriedade.

No entanto, o método de Benson também permite estimar a entropia absoluta padrão, conhecendo a simetria da molécula. Assim, mediante a entalpia padrão de formação, a entropia absoluta e a entropia dos elementos presentes na molécula, pode ser estimada a energia de Gibbs padrão de formação como segue:

$$\Delta g_f^0(298,15) = \Delta h_f^0(298,15) - 298,15 \cdot [S^0(298,15) - S_{el}^0(298,15)] \quad (\text{B.08})$$

Onde S^0 é a entropia absoluta e S_{el}^0 é a entropia dos elementos, que podem ser calculadas assim:

$$S^0(298,15) = \sum_k^{NG} N_k \cdot \Delta S_k^0 + S_s^0 \quad (\text{B.09})$$

$$S_{el}^0(298,15) = \sum_{el}^{NE} N_{el} \cdot S_{el}^0 \quad (\text{B.10})$$

Onde N_k é o número de grupos de tipo k na molécula, ΔS_k^0 são os grupos Benson tabulados para a entropia, S_s^0 é a entropia de simetria, N_{el} são o número de elementos e S_{el}^0 a entropia de cada elemento.

Método de Ceriani e Meirelles:

$$\begin{aligned} \ln P_i^{sat} [Pa] = & \sum_k N_k \cdot \left(A_1^k + \frac{B_1^k}{T^{1.5}} - C_1^k \cdot \ln T - D_1^k \cdot T \right) \\ & + \left[M_i \cdot \sum_k N_k \cdot \left(A_2^k + \frac{B_2^k}{T^{1.5}} - C_2^k \cdot \ln T - D_2^k \cdot T \right) \right] + Q \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Em que N_k é o número de grupos k na molécula, M_i é o peso molecular do componente e A_1^k , B_1^k , C_1^k , D_1^k , A_2^k , B_2^k , C_2^k e D_2^k são parâmetros do modelo para cada grupo. Q é um termo de correção expresso como:

$$Q = \xi_1 \cdot q + \xi_2 \quad (\text{B.12})$$

Em que ξ_1 e ξ_2 estão relacionados a cada classe de composto, e q é uma função da temperatura, e é expresso como:

$$q = \alpha + \frac{\beta}{T^{1.5}} - \gamma \cdot \ln T - \delta \cdot T \quad (\text{B.13})$$

Onde α , β , γ e δ são parâmetros.

O efeito dos grupos funcionais na pressão de vapor é corrigido por um termo Q , de acordo ao número total de carbonos N_c na molécula, assim:

$$\xi_1 = f_0 + N_c \cdot f_1 \quad (\text{B.14})$$

Em que f_0 e f_1 são constantes otimizadas.

O termo ξ_2 esta relacionado ao número de carbonos da fração substituinte N_{cs} , assim:

$$\xi_1 = s_0 + N_{cs} \cdot s_1 \quad (\text{B.15})$$

Em que s_0 e s_1 são constantes otimizadas.

Todas as constantes e parâmetros otimizadas podem ser encontrados no trabalho original de Ceriani e Meirelles (2004).

ANEXO C: DADOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS PARA O AJUSTE DE PARÂMETROS

Tabela C.01 – Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário glicerol + etanol, a diferentes pressões (Composição em fração mássica).

W Etanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
	Temperatura de Bolha (K)									
0	477,25	493,35	505,55	513,95	520,65					
0,05	335,95	352,65	363,85	371,75	377,75	383,35	387,45	391,45	395,75	398,85
0,075	327,35	341,65	351,65	359,65	365,95	371,35	376,45	380,25	383,95	386,95
0,1	319,55	333,25	342,75	349,55	355,85	360,85	364,85	368,95	372,45	375,85
0,2	305,85	320,55	328,85	335,05	340,65	345,45	348,75	351,85	355,95	358,25
0,3	301,55	314,15	322,15	328,35	333,25	337,95	341,25	344,55	347,55	350,35
0,4	299,85	312,45	320,45	326,65	331,55	335,65	339,35	342,65	345,55	348,35
0,5	298,65	311,25	319,25	325,35	330,15	334,25	337,85	341,05	343,85	346,55
0,6	297,75	310,25	318,25	324,35	329,15	333,15	336,65	339,85	342,65	345,35
0,7	296,95	309,35	317,35	323,45	328,05	332,05	335,55	338,65	341,45	344,15
0,8	296,35	308,55	316,45	322,55	327,15	331,15	334,55	337,65	340,45	343,05
0,9	295,75	307,95	315,75	321,75	326,35	330,25	333,65	336,75	339,55	342,05
1	295,25	307,45	315,05	321,05	325,65	329,55	332,85	335,95	338,65	341,15

Fonte : VENERAL, 2011

Tabela C.02 – Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário glicerol + etanol, a pressão atmosférica (Composição em fração molar).

X Etanol	Temperatura de Bolha (K)
0,0107	453,99
0,0168	438,00
0,0244	427,23
0,0541	416,50
0,0759	406,82
0,0902	399,89
0,1114	392,95
0,1321	388,91
0,1646	385,67
0,1791	382,72
0,1974	379,88
0,2229	377,68
0,2479	376,19
0,2902	372,84
0,3149	369,90

Fonte : OLIVEIRA *et al.*, 2009

Continuação da Tabela C.02 – Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário glicerol + etanol, a pressão atmosférica (Composição em fração molar).

X Etanol	Temperatura de Bolha (K)
0,3546	368,10
0,3434	366,25
0,4246	364,91
0,4493	364,21
0,4754	363,51

Fonte : OLIVEIRA *et al.*, 2009

Tabela C.03 – Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário glicerol + metanol, a diferentes pressões (Composição em fração mássica).

W Metanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
Temperatura de Bolha (K)										
0	477,25	493,35	505,55	513,95	520,65					
0,05	324,55	340,65	350,45	358,45	365,45	371,95	376,95	381,25	384,45	388,35
0,075	316,35	331,65	340,55	347,65	353,95	358,85	362,95	366,85	370,55	374,05
0,1	309,75	322,95	331,75	338,75	344,95	349,75	353,85	357,75	361,35	364,65
0,2	296,45	308,95	317,05	323,35	328,65	333,05	336,85	340,25	343,45	346,35
0,3	290,65	303,05	311,15	317,35	322,35	326,65	330,35	333,55	336,65	339,35
0,4	287,45	299,75	307,85	314,05	318,85	323,05	326,65	329,75	332,75	335,45
0,5	285,95	298,15	306,25	312,35	316,95	321,05	324,55	327,55	330,55	333,25
0,6	285,25	297,05	305,15	311,15	315,75	319,85	323,35	326,35	329,25	331,95
0,7	284,55	296,15	304,05	310,05	314,65	318,75	322,25	325,25	328,05	330,65
0,8	283,85	295,25	303,05	309,05	313,65	317,65	321,15	324,15	326,75	329,35
0,9	283,15	294,45	302,25	308,15	312,65	316,65	320,05	323,05	325,65	328,25
1	282,55	293,75	301,45	307,35	311,85	315,75	319,05	322,05	324,65	327,25

Fonte : VENERAL, 2011

Tabela C.04 – Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário glicerol + metanol, a pressão atmosférica (Composição em fração molar).

X Metanol	Temperatura de Bolha (K)
0,0329	451,78
0,0487	435,40
0,0671	423,42
0,0911	411,38
0,1144	399,25
0,1590	390,55
0,1947	382,21
0,2325	377,27
0,2637	373,72
0,2914	370,57
0,3147	368,03
0,3426	365,28
0,3633	361,28

Fonte : OLIVEIRA *et al.*, 2009

Continuação da Tabela C.04 – Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário glicerol + metanol, a pressão atmosférica (Composição em fração molar).

X Metanol	Temperatura de Bolha (K)
0,3932	359,38
0,4218	358,83
0,4447	357,24
0,4651	356,34
0,4848	354,49
0,5055	353,24
0,5216	352,14
0,5434	351,34
0,5578	350,54
0,5740	349,84

Fonte : OLIVEIRA *et al.*, 2009

Tabela C.05 – Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário biodiesel etílico de soja + etanol, a diferentes pressões (Composição em fração mássica).

W Etanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
	Temperatura de Bolha (K)									
0,025	321,85	338,25	348,95	357,25	364,35	369,55	374,65	378,95	382,75	386,25
0,05	310,85	325,75	334,85	342,55	349,35	355,35	360,65	364,65	367,95	370,95
0,075	305,65	319,55	329,35	335,25	341,15	346,05	350,45	354,65	358,25	362,05
0,1	302,35	315,85	324,85	330,55	335,75	340,25	344,35	347,95	351,25	354,45
0,2	297,75	310,65	318,75	324,75	329,75	333,85	337,35	340,65	343,65	346,35
0,3	297,15	309,75	317,65	323,65	328,35	332,35	335,75	338,95	341,85	344,35
0,4	296,85	309,35	317,05	323,05	327,75	331,65	335,05	338,25	341,15	343,65
0,5	296,65	308,95	316,55	322,55	327,15	331,05	334,45	337,55	340,45	343,05
0,6	296,35	308,65	316,25	322,25	326,85	330,75	334,15	337,25	340,05	342,65
0,7	296,05	308,35	315,95	321,95	326,55	330,45	333,85	336,95	339,65	342,25
0,8	295,75	308,05	315,65	321,65	326,25	330,15	333,45	336,55	339,35	341,85
0,9	295,45	307,75	315,35	321,35	325,95	329,85	333,15	336,25	338,95	341,45
1	295,25	307,45	315,05	321,05	325,65	329,55	332,85	335,95	338,65	341,15

Fonte : VENERAL, 2011

Tabela C.06 – Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário biodiesel metílico de soja + metanol, a diferentes pressões (Composição em fração mássica).

W Metanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
	Temperatura de Bolha (K)									
0,025	300,65	316,55	326,85	335,25	343,15	349,25	353,75	357,85	361,65	365,35
0,05	290,45	304,65	314,25	322,05	328,15	333,45	338,25	341,65	345,35	348,45
0,075	286,45	299,55	308,65	315,45	319,95	324,75	328,15	331,65	334,95	337,95
0,1	285,15	297,15	305,35	311,45	316,55	321,05	324,85	328,35	331,45	334,35

Fonte : VENERAL, 2011

Continuação da Tabela C.06 – Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário biodiesel metílico de soja + metanol, a diferentes pressões (Composição em fração mássica).

W Metanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
	Temperatura de Bolha (K)									
0,2	283,35	295,25	303,25	309,25	314,05	317,85	321,45	324,55	327,45	330,05
0,3	283,15	294,65	302,55	308,35	313,15	316,95	320,35	323,45	326,35	328,85
0,4	283,05	294,45	302,35	308,15	312,95	316,75	320,05	323,15	326,05	328,55
0,5	282,95	294,35	302,25	308,05	312,75	316,55	319,85	322,85	325,75	328,25
0,6	282,85	294,15	302,05	307,85	312,55	316,35	319,65	322,65	325,45	327,95
0,7	282,75	294,05	301,85	307,75	312,35	316,15	319,45	322,45	325,15	327,75
0,8	282,65	293,95	301,75	307,65	312,15	315,95	319,25	322,25	324,95	327,55
0,9	282,65	293,85	301,65	307,55	312,05	315,85	319,15	322,15	324,75	327,35
1	282,55	293,75	301,45	307,35	311,85	315,75	319,05	322,05	324,65	327,25

Fonte : VENERAL, 2011

Tabela C.07 – Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema ternário biodiesel etílico de soja + etanol + glicerol, a diferentes pressões (Composição em fração mássica).

Fração Mássica dos Componentes (W)	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
	Temperatura de Bolha (K)									
Etanol 0,9										
Glicerol 0,05	295,75	307,85	315,45	321,45	325,95	329,85	333,25	336,35	338,15	341,65
Bio, Soja 0,05										
Etanol 0,95										
Glicerol 0,025	295,55	307,65	315,25	321,25	325,75	329,65	332,95	336,05	338,85	341,35
Bio, Soja 0,025										

Fonte : VENERAL, 2011

Tabela C.08 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário biodiesel etílico de soja (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 25,0 e 40,0 °C (Composição em porcentagem mássica).

Fase Biodiesel			Fase Alcoólica		
100w ₁	100w ₂	100 w ₃	100w ₁	100w ₂	100 w ₃
T=298,15					
86,48	12,56	0,96	1,24	41,01	57,75
83,91	14,73	1,36	2,20	46,13	51,67
81,31	16,97	1,72	3,51	50,15	46,34
78,85	19,11	2,04	5,13	53,45	41,42
75,44	21,99	2,57	7,38	56,25	36,37
74,32	22,92	2,76	8,37	57,05	34,58
72,53	24,29	3,18	9,54	57,34	33,12
70,20	26,27	3,53	11,03	58,46	30,51

Fonte : LANZA, 2008

Continuação da Tabela C.08 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário biodiesel etílico de soja (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 25,0 e 40,0 °C (Composição em porcentagem mássica).

Fase Biodiesel			Fase Alcoólica		
100w ₁	100w ₂	100 w ₃	100w ₁	100w ₂	100 w ₃
68,73	27,47	3,80	12,68	58,94	28,38
T=313,15					
92,14	6,98	0,88	0,28	24,40	75,32
89,29	9,57	1,14	0,69	31,33	67,98
86,84	11,78	1,38	1,24	36,59	62,17
84,56	13,82	1,62	1,92	40,96	57,12
81,59	16,47	1,94	3,90	45,96	50,95
79,16	18,63	2,21	4,30	49,45	46,25
76,70	20,80	2,50	5,74	52,45	41,81
73,91	23,25	2,84	7,66	55,20	37,14

Fonte : LANZA, 2008

Tabela C.09 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário biodiesel etílico de soja (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 28,0 ; 50,0 e 70 °C (Composição em porcentagem mássica).

Fase Biodiesel			Fase Alcoólica		
100w ₁	100w ₂	100 w ₃	100w ₁	100w ₂	100 w ₃
T=300,15 K					
69,71	27,07	3,22	6,23	56,99	36,78
80,31	18,44	1,24	3,39	52,05	44,56
83,71	15,57	0,73	1,35	44,32	54,34
89,15	10,46	0,39	1,06	29,70	69,24
92,16	7,71	0,13	0,99	24,94	74,07
T=323,15 K					
79,92	18,88	1,20	2,55	46,20	55,25
81,77	17,26	0,97	2,53	41,92	55,55
83,30	15,90	0,80	2,54	40,26	57,21
88,78	10,85	0,37	2,00	28,46	69,54
91,54	8,07	0,38	1,84	21,51	76,66
T=343,15 K					
67,26	28,08	4,67	13,70	51,57	33,76
75,27	22,00	2,47	4,36	45,23	50,40
77,79	20,18	2,03	3,38	42,73	53,89
89,24	10,29	0,47	1,77	29,90	68,33
92,31	7,47	0,22	1,22	21,83	76,95

Fonte : LIU *et al.*, 2008

Tabela C.10 – Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema ternário biodiesel metílico de soja + metanol + glicerol, a diferentes pressões (Composição em fração mássica).

Fração Mássica dos Componentes (W)	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
Metanol 0,85	Temperatura de bolha (K)									
Glicerol 0,075	282,95	294,65	302,45	308,35	313,05	316,85	320,25	323,25	325,95	328,45
Bio. Soja 0,075										
Metanol 0,9										
Glicerol 0,05	282,75	294,35	302,05	308,05	312,65	316,55	319,95	322,85	325,55	328,15
Bio. Soja 0,05										
Metanol 0,95										
Glicerol 0,025	282,65	294,15	301,85	307,75	312,45	316,25	319,65	322,45	325,15	327,85
Bio. Soja 0,025										

Fonte : VENERAL, 2011

Tabela C.11 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário biodiesel metílico de soja (1) + metanol (2) + glicerol (3) a 30,0 ; 45,0 e 60 °C (Composição em fração mássica).

Fase Biodiesel			Fase Alcoólica		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
T=303,15 K					
0,9310	0,0636	0,0054	0,0002	0,3154	0,6844
0,9552	0,0403	0,0045	0,0006	0,2379	0,7615
0,9718	0,0229	0,0053	0,0005	0,1219	0,8776
0,9356	0,0612	0,0032	0,0090	0,4537	0,5373
0,9031	0,0906	0,0064	0,0057	0,5417	0,4526
0,7645	0,2304	0,0052	0,0588	0,7403	0,2009
T=318,15 K					
0,9794	0,0170	0,0036	0,0009	0,0904	0,9087
0,9509	0,0414	0,0077	0,0031	0,2662	0,7306
0,9323	0,0648	0,0029	0,0112	0,4557	0,5331
0,9010	0,0978	0,0012	0,0151	0,5153	0,4696
0,8556	0,1431	0,0013	0,0245	0,6171	0,3584
0,7870	0,2118	0,0012	0,0564	0,7018	0,2418
T=333,15 K					
0,9903	0,0084	0,0013	0,0109	0,0609	0,9282
0,9627	0,0360	0,0013	0,0042	0,2510	0,7448
0,9753	0,0234	0,0013	0,0001	0,1675	0,8324
0,9413	0,0547	0,0040	0,0281	0,3571	0,6148
0,9055	0,0889	0,0057	0,0407	0,4777	0,4814
0,8251	0,1701	0,0049	0,0465	0,6206	0,3329

Fonte : FERRARI, 2008

Tabela C.12 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário óleo de soja refinado (1) + etanol (2) + biodiesel metílico de soja (3) a 25,0 e 40,0 °C (Composição em porcentagem mássica).

Fase Biodiesel			Fase Alcoólica		
100w ₁	100w ₂	100 w ₃	100w ₁	100w ₂	100 w ₃
T=298,15					
84,51	15,49	0,00	7,35	92,65	0,00
81,78	16,35	1,87	7,72	91,79	0,49
78,25	17,29	4,46	8,13	90,03	1,84
74,96	18,35	6,69	8,76	88,03	3,21
71,46	19,49	9,05	9,44	85,89	4,67
67,87	20,78	11,35	10,61	83,79	5,60
64,65	21,96	13,39	10,76	81,55	7,69
60,37	24,00	15,63	11,51	78,73	9,76
56,75	25,68	17,57	12,94	75,41	11,65
51,41	29,30	19,29	15,19	71,30	13,51
T=313,15					
77,98	22,02	0,00	10,44	89,56	0,00
75,12	23,08	1,80	11,63	87,70	0,67
72,36	24,28	3,36	12,88	85,78	1,34
68,82	25,75	5,43	12,57	83,56	3,87
66,10	27,40	6,50	14,07	81,43	4,50
62,74	29,37	7,89	15,65	78,52	5,83
58,80	31,20	10,00	16,40	76,81	6,79
54,64	34,35	11,01	19,03	72,59	8,38

Fonte : LANZA 2008

ANEXO D: COMPOSIÇÕES DOS PSEUDO-COMPONENTES

Tabela D.01 – Composição química em ácidos graxos do óleo de soja refinado.

Ácido Graxo	Cx:y ^a	Massa Molecular	Composição (100w)
Palmítico	C16:0	256,43	11,20
Estearico	C18:0	284,49	3,45
Oléico	C18:1	282,47	24,47
Linoléico	C18:2	280,45	54,21
Linolênico	C18:3	278,44	5,75
Araquidico	C20:0	312,54	0,43
Behênico	C22:0	340,59	0,49

Fonte : VENERAL, 2011

^a Cx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações.

Tabela D.02 – Composição em ésteres do biodiesel etílico e metílico de soja, que deve ser interpretada em ésteres etílicos ou metílicos proveniente do respectivo ácido graxo apresentado.

Ácido Graxo	100w	
	Biodiesel Metílico	Biodiesel Etílico
Palmítico	11,07	10,89
Oléico	23,75	22,47
Linoléico	54,56	54,48
Linolênico	7,32	7,19
Estearico	2,21	3,63
Araquidico	0,88	0,90
Behênico	0,20	0,44

Fonte : VENERAL, 2011

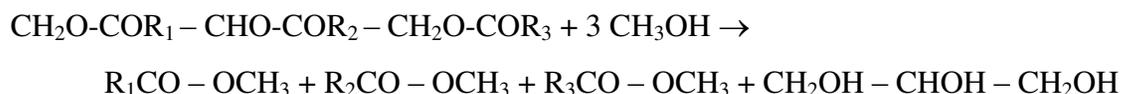
Tabela D.03 – Constantes para a pressão de saturação do etanol, metanol e glicerol.

Componente	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
Etanol	73,304	-7122,3	-7,1424	2,8853E-06	2,0
Glicerol	99,986	-13808,0	-10,088	3,5712E-19	6,0
Metanol	82,718	-6904,5	-8,8622	0,0000074664	2,0

Fonte: DIPPR® *Diadem public* v.1.2.0.

APÊNDICE A: BALANÇO DE RADICAIS

A reação de transesterificação é escrita de forma geral como:



Essas reações devem ser consideradas para todos os óleos presentes no meio reacional.

O balanço de átomos é equivalente ao balanço estequiométrico se o número de reações independentes for igual ao número de compostos menos o número de átomos:

$$NR = NC - NA \quad (\text{A.01})$$

Caso contrário, não é equivalente. No caso das reações de transesterificação com muitos grupos e muitos compostos, NR é menor do que NC – NA. Em termos de graus de liberdade, o balanço de átomos tem mais graus de liberdade que o balanço estequiométrico (balanço por reações). Para essas reações, o balanço de átomos **não** equivale ao balanço de reações. Caso fosse aplicado, o balanço de átomos nesse caso permitiria que um radical $R_i\text{CO}$ se transformasse em outro radical $R_j\text{CO}$ diferente, o que não ocorre nas condições de transesterificação.

Uma forma de considerar todas as reações possíveis consiste em fazer um balanço dos radicais (ou agrupamentos de átomos) que se mantém inalterados nas reações:

1- Balanço de radicais $R_i\text{CO}$:

$$\sum_{j=1}^{NC} g_{ij} \cdot n_j = \sum_{j=1}^{NC} g_{ij} \cdot n_j^0 \quad i = 1,2,3, \dots \quad (\text{A.02})$$

onde g_{ij} é o número de radicais R_iCO presentes no componente j .

2- Balanço de radicais CH_3O :

$$\sum_{j=1}^{NC} p_{ij} \cdot n_j = \sum_{j=1}^{NC} p_{ij} \cdot n_j^0 \quad i = 1,2,3, \dots \quad (\text{A.03})$$

onde p_{ij} é o número de radicais CH_3O presentes no componente j .

3- Balanço de radicais $CH_2O - CHO - CH_2O$:

$$\sum_{j=1}^{NC} q_{ij} \cdot n_j = \sum_{j=1}^{NC} q_{ij} \cdot n_j^0 \quad i = 1,2,3, \dots \quad (\text{A.04})$$

onde q_{ij} é o número de radicais $CH_2O - CHO - CH_2O$ presentes no componente j .

Não há necessidade de se fazer um balanço para os radicais H que são trocados entre álcool e glicerol (não confundir com balanço de todos os átomos H), pois esse balanço será uma consequência dos outros balanços (devido aos graus de liberdade).

É importante observar que o balanço de grupos automaticamente satisfaz o balanço de átomos, mas o balanço de átomos nem sempre satisfaz o balanço de grupos.

APÊNDICE B: RESULTADOS OBTIDOS DURANTE A MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

Tabela B.01 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor do sistema binário glicerol + metanol a 32 kPa de pressão. Resultados em fração molar.

Temperatura (K)	Experimental		UNIQUAC		NRTL	
	x metanol	y metanol	x metanol	y metanol	x metanol	y metanol
356,95	0,1000	0,999882	0,1063	0,999790	0,1048	0,999810
340,25	0,2000	0,999981	0,2053	0,999950	0,2088	0,999950
331,90	0,3000	0,999994	0,3058	0,999980	0,3112	0,999980
326,60	0,4000	0,999997	0,4095	0,999990	0,4140	0,999990
322,80	0,5000	0,999998	0,5157	0,999994	0,5169	0,999996
319,80	0,6000	0,999999	0,6149	0,999973	0,6162	0,999996
317,35	0,7000	0,999999	0,7178	0,999998	0,7125	0,999998
315,15	0,8000	1,000000	0,8188	0,999999	0,8081	0,999999
313,05	0,9000	1,000000	0,9100	0,999999	0,9050	0,999999

Tabela B.02 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor do sistema binário glicerol + metanol a 45 kPa de pressão. Resultados em fração molar.

Temperatura (K)	Experimental		UNIQUAC		NRTL	
	x metanol	y metanol	x metanol	y metanol	x metanol	y metanol
370,35	0,1000	0,999722	0,0981	0,999583	0,0964	0,999598
351,85	0,2000	0,999955	0,1994	0,999911	0,1880	0,999895
342,45	0,3000	0,999985	0,2894	0,999980	0,2876	0,999964
336,40	0,4000	0,999993	0,3922	0,999964	0,3974	0,999981
332,00	0,5000	0,999997	0,4871	0,999989	0,4906	0,999985
328,50	0,6000	0,999998	0,5979	0,999973	0,5944	0,999993
325,65	0,7000	0,999999	0,7055	0,999996	0,6966	0,999996
323,10	0,8000	0,999999	0,8126	0,999988	0,7997	0,999998
320,75	0,9000	1,000000	0,9063	0,999999	0,9015	0,999999

Tabela B.03 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário biodiesel metílico de soja (1) + metanol (2) + glicerol (3) a 30 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica			Fase Biodiesel		
			w^{exp}	w^{cal}		w^{exp}	w^{cal}	
				UNIQUAC	NRTL		UNIQUAC	NRTL
1	1	10,98	0,9310	0,9506	0,9496	0,0002	0,0134	0,0096
	2	54,25	0,0636	0,0453	0,0470	0,3154	0,3281	0,3133
	3	34,77	0,0054	0,0041	0,0034	0,6844	0,6586	0,6760
2	1	11,82	0,9552	0,9650	0,9607	0,0006	0,0130	0,0084
	2	44,38	0,0403	0,0306	0,0355	0,2379	0,2433	0,2418
	3	43,80	0,0045	0,0044	0,0038	0,7615	0,7437	0,7558
3	1	16,93	0,9718	0,9808	0,9746	0,0005	0,0130	0,0079
	2	26,46	0,0229	0,0145	0,0234	0,1219	0,1283	0,1221
	3	56,62	0,0053	0,0048	0,0021	0,8776	0,8586	0,8700
4	1	6,18	0,9356	0,9224	0,9267	0,0090	0,0148	0,0125
	2	67,94	0,0612	0,0740	0,0708	0,4537	0,4548	0,4563
	3	25,88	0,0032	0,0036	0,0026	0,5373	0,5304	0,5391
5	1	5,75	0,9031	0,9016	0,9021	0,0057	0,0166	0,0152
	2	73,46	0,0906	0,0950	0,0903	0,5417	0,5249	0,5343
	3	20,79	0,0064	0,0034	0,0021	0,4526	0,4586	0,4585
6	1	5,03	0,7645	0,7645	0,7662	0,0588	0,0518	0,0477
	2	87,97	0,2304	0,2321	0,2338	0,7403	0,7503	0,7502
	3	7,00	0,0052	0,0034	0,0014	0,2009	0,1979	0,2021

Tabela B.04 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário biodiesel metílico de soja (1) + metanol (2) + glicerol (3) a 45 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica			Fase Biodiesel		
			w^{exp}	w^{cal}		w^{exp}	w^{cal}	
				UNIQUAC	NRTL		UNIQUAC	NRTL
1	1	18,26	0,9794	0,9839	0,9794	0,0009	0,0160	0,0111
	2	21,36	0,0170	0,0113	0,0176	0,0904	0,0997	0,0877
	3	60,38	0,0036	0,0048	0,0030	0,9087	0,8842	0,9011

Continuação da Tabela B.04 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário biodiesel metílico de soja (1) + metanol (2) + glicerol (3) a 45 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica			Fase Biodiesel		
			w^{exp}	w^{cal}		w^{exp}	w^{cal}	
				UNIQUAC	NRTL		UNIQUAC	NRTL
2	1	12,21	0,9509	0,9594	0,9554	0,0031	0,0169	0,0118
	2	47,64	0,0414	0,0363	0,0405	0,2662	0,2701	0,2636
	3	40,15	0,0077	0,0044	0,0041	0,7306	0,7130	0,7246
3	1	8,02	0,9323	0,9207	0,9250	0,0112	0,0200	0,0170
	2	66,61	0,0648	0,0754	0,0719	0,4557	0,4468	0,4478
	3	25,37	0,0029	0,0040	0,0031	0,5331	0,5332	0,5329
4	1	6,45	0,9010	0,9000	0,9018	0,0151	0,0226	0,0215
	2	72,46	0,0978	0,0961	0,0956	0,5153	0,5123	0,5185
	3	21,08	0,0012	0,0039	0,0026	0,4696	0,4651	0,4601
5	1	4,23	0,8556	0,8519	0,8569	0,0245	0,0312	0,0298
	2	80,97	0,1431	0,1442	0,1411	0,6171	0,6193	0,6140
	3	14,80	0,0013	0,0039	0,0021	0,3584	0,3495	0,3562
6	1	5,18	0,7870	0,7883	0,7837	0,0564	0,0501	0,0521
	2	85,44	0,2118	0,2073	0,2143	0,7018	0,6990	0,7039
	3	9,38	0,0012	0,0044	0,0020	0,2418	0,2510	0,2440

Tabela B.05 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário biodiesel metílico de soja (1) + metanol (2) + glicerol (3) a 60 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica			Fase Biodiesel		
			w^{exp}	w^{cal}		w^{exp}	w^{cal}	
				UNIQUAC	NRTL		UNIQUAC	NRTL
1	1	20,18	0,9903	0,9878	0,9896	0,0109	0,0192	0,0154
	2	14,56	0,0084	0,0074	0,0112	0,0609	0,0648	0,0524
	3	65,27	0,0013	0,0048	0,0019	0,9282	0,9160	0,9272
2	1	15,66	0,9627	0,9610	0,9621	0,0042	0,0213	0,0152
	2	32,96	0,0360	0,0344	0,0396	0,2510	0,2499	0,2412
	3	51,37	0,0013	0,0046	0,0047	0,7448	0,7288	0,7436

Continuação da Tabela B.05 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário biodiesel metílico de soja (1) + metanol (2) + glicerol (3) a 60 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica			Fase Biodiesel		
			w^{exp}	w^{cal}		w^{exp}	w^{cal}	
				UNIQUAC	NRTL		UNIQUAC	NRTL
3	1	12,91	0,9753	0,9744	0,9756	0,0001	0,0202	0,0136
	2	45,19	0,0234	0,0209	0,0275	0,1675	0,1660	0,1599
	3	41,89	0,0013	0,0047	0,0051	0,8324	0,8139	0,8313
4	1	9,71	0,9413	0,9409	0,9388	0,0281	0,0235	0,0189
	2	57,46	0,0547	0,0546	0,0580	0,3571	0,3502	0,3521
	3	32,82	0,0040	0,0045	0,0041	0,6148	0,6263	0,6189
5	1	7,58	0,9055	0,9022	0,9041	0,0407	0,0294	0,0293
	2	70,21	0,0889	0,0933	0,0898	0,4777	0,4851	0,4788
	3	22,21	0,0057	0,0045	0,0034	0,4814	0,4856	0,4879
6	1	5,69	0,8251	0,8356	0,8355	0,0465	0,0450	0,0478
	2	80,48	0,1701	0,1594	0,1617	0,6206	0,6157	0,6260
	3	13,82	0,0049	0,0050	0,0028	0,3329	0,3394	0,3262

Tabela B.06 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário biodiesel etílico de soja (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 25 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica			Fase Biodiesel		
			w^{exp}	w^{cal}		w^{exp}	w^{cal}	
				UNIQUAC	NRTL		UNIQUAC	NRTL
1	1	16,67	0,8648	0,8630	0,8645	0,0124	0,0179	0,0174
	2	55,56	0,1256	0,1251	0,1238	0,4101	0,4164	0,4136
	3	27,76	0,0096	0,0119	0,0117	0,5775	0,5658	0,5691
2	1	13,73	0,8391	0,8352	0,8376	0,0220	0,0285	0,0275
	2	60,87	0,1473	0,1494	0,1473	0,4613	0,4645	0,4607
	3	25,40	0,0136	0,0155	0,0152	0,5167	0,5070	0,5118
3	1	11,23	0,8131	0,8069	0,8107	0,0351	0,0420	0,0400
	2	65,38	0,1697	0,1739	0,1706	0,5015	0,5047	0,4997
	3	23,39	0,0172	0,0192	0,0187	0,4634	0,4534	0,4603

Continuação da Tabela B.06 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário biodiesel etílico de soja (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 25 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica			Fase Biodiesel		
			w^{exp}	w^{cal}		w^{exp}	w^{cal}	
				UNIQUAC	NRTL		UNIQUAC	NRTL
4	1	9,10	0,7885	0,7785	0,7838	0,0513	0,0582	0,0550
	2	69,21	0,1911	0,1985	0,1939	0,5345	0,5368	0,5314
	3	21,67	0,0204	0,0230	0,0223	0,4142	0,4050	0,4137
5	1	7,20	0,7544	0,7467	0,7515	0,0738	0,0792	0,0758
	2	72,82	0,2199	0,2259	0,2218	0,5625	0,5642	0,5606
	3	19,98	0,0257	0,0274	0,0267	0,3637	0,3566	0,3636
6	1	6,45	0,7432	0,7350	0,7401	0,0837	0,0876	0,0839
	2	74,04	0,2292	0,2360	0,2316	0,5705	0,5721	0,5687
	3	19,52	0,0276	0,0290	0,0283	0,3458	0,3403	0,3474
7	1	5,67	0,7253	0,7203	0,7295	0,0954	0,0987	0,0917
	2	75,43	0,2429	0,2486	0,2407	0,5734	0,5805	0,5754
	3	18,90	0,0318	0,0311	0,0298	0,3312	0,3208	0,3329
8	1	4,94	0,7020	0,7051	0,7080	0,1103	0,1107	0,1084
	2	76,75	0,2627	0,2616	0,2591	0,5846	0,5875	0,5863
	3	10,31	0,0353	0,0333	0,0329	0,3051	0,3018	0,3054
9	1	4,27	0,6873	0,6899	0,6929	0,1268	0,1233	0,1208
	2	77,98	0,2747	0,2746	0,2720	0,5894	0,5928	0,5919
	3	17,75	0,0380	0,0355	0,0351	0,2838	0,2839	0,2873

Tabela B.07 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário biodiesel etílico de soja (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 40 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica			Fase Biodiesel		
			w^{exp}	w^{cal}		w^{exp}	w^{cal}	
				UNIQUAC	NRTL		UNIQUAC	NRTL
1	1	21,58	0,9214	0,9194	0,9210	0,0028	0,0040	0,0033
	2	39,22	0,0698	0,0701	0,0713	0,2440	0,2439	0,2434
	3	39,20	0,0088	0,0105	0,0077	0,7532	0,7521	0,7533

Continuação da Tabela B.07 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário biodiesel etílico de soja (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 40 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica			Fase Biodiesel		
			w^{exp}	w^{cal}		w^{exp}	w^{cal}	
				UNIQUAC	NRTL		UNIQUAC	NRTL
2	1	17,67	0,8929	0,8919	0,8926	0,0069	0,0077	0,0074
	2	47,07	0,0957	0,0957	0,0963	0,3133	0,3137	0,3129
	3	35,26	0,0114	0,0124	0,0111	0,6798	0,6786	0,6797
3	1	14,46	0,8684	0,8682	0,8685	0,0124	0,0126	0,0128
	2	53,45	0,1178	0,1176	0,1176	0,3659	0,3666	0,3657
	3	32,09	0,0138	0,0142	0,0139	0,6217	0,6209	0,6215
4	1	11,77	0,8456	0,8460	0,8461	0,0192	0,0187	0,0195
	2	58,82	0,1382	0,1379	0,1375	0,4096	0,4102	0,4097
	3	29,41	0,0162	0,0161	0,0165	0,5712	0,5711	0,5708
5	1	9,52	0,8159	0,8170	0,8165	0,0309	0,0296	0,0310
	2	63,32	0,1647	0,1643	0,1638	0,4596	0,4594	0,4599
	3	27,16	0,0194	0,0188	0,0198	0,5095	0,5110	0,5091
6	1	7,58	0,7916	0,7924	0,7920	0,0430	0,0416	0,0429
	2	67,21	0,1863	0,1862	0,1856	0,4945	0,4944	0,4949
	3	25,21	0,0221	0,0213	0,0225	0,4625	0,4640	0,4622
7	1	5,89	0,7670	0,7677	0,7669	0,0574	0,0566	0,0573
	2	70,55	0,2080	0,2081	0,2078	0,5245	0,5238	0,5247
	3	23,55	0,0250	0,0241	0,0252	0,4181	0,4195	0,4181
8	1	4,43	0,7391	0,7396	0,7382	0,0766	0,0779	0,0763
	2	73,52	0,2325	0,2327	0,2333	0,5520	0,5504	0,5516
	3	22,05	0,0284	0,0276	0,0285	0,3714	0,3718	0,3721

Tabela B.08 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Oleato de Metila (1) + Metanol (2) + Glicerol (3) a 25 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Ester	
			w^{exp}	w^{cal}	w^{exp}	w^{cal}
				UNIFAC		UNIFAC
1	1	39,23	0,0000	0,0001	0,9712	0,9891
	2	23,33	0,1046	0,1530	0,0288	0,0107
	3	37,43	0,8954	0,8469	0,0000	0,0002
2	1	34,07	0,0000	0,0002	0,9519	0,9803
	2	37,77	0,2126	0,2803	0,0481	0,0195
	3	28,15	0,7874	0,7195	0,0000	0,0002
3	1	27,17	0,0000	0,0007	0,9162	0,9675
	2	54,43	0,3759	0,4654	0,0829	0,0323
	3	18,39	0,6241	0,5338	0,0009	0,0002
4	1	24,26	0,0055	0,0015	0,8957	0,9604
	2	61,85	0,4764	0,5682	0,1024	0,0394
	3	13,88	0,5182	0,4303	0,0020	0,0002
5	1	21,59	0,0066	0,0025	0,8728	0,9546
	2	67,76	0,5683	0,6545	0,1231	0,0453
	3	10,6	0,4251	0,3430	0,0041	0,0001
6	1	20,43	0,0131	0,0033	0,8596	0,9519
	2	70,30	0,6145	0,6934	0,1329	0,0480
	3	9,26	0,3724	0,3033	0,0075	0,0001

Tabela B.09 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Oleato de Metila (1) + Metanol (2) + Glicerol (3) a 35 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Ester	
			w^{exp}	w^{cal}	w^{exp}	w^{cal}
				UNIFAC		UNIFAC
1	1	37,81	0,0000	0,0001	0,9663	0,9875
	2	25,27	0,1097	0,1649	0,0337	0,0123
	3	36,92	0,8903	0,8350	0,0000	0,0003

Continuação da Tabela B.09 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Oleato de Metila (1) + Metanol (2) + Glicerol (3) a 35 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Ester	
			w^{exp}	w^{cal}	w^{exp}	w^{cal}
				UNIFAC		UNIFAC
2	1	33,98	0,0000	0,0002	0,9504	0,9788
	2	38,07	0,2181	0,2808	0,0478	0,0209
	3	27,96	0,7819	0,7190	0,0018	0,0003
3	1	27,07	0,0000	0,0008	0,9149	0,9658
	2	54,06	0,3685	0,4547	0,0830	0,0339
	3	18,88	0,6315	0,5444	0,0021	0,0003
4	1	22,85	0,0030	0,0017	0,8840	0,9572
	2	63,06	0,4755	0,5692	0,1125	0,0426
	3	14,09	0,5214	0,4290	0,0035	0,0002
5	1	19,50	0,0086	0,0032	0,8515	0,9501
	2	69,92	0,5715	0,6634	0,1428	0,0497
	3	10,59	0,4198	0,3334	0,0058	0,0002
6	1	16,15	0,0125	0,0044	0,8100	0,9462
	2	74,79	0,6183	0,7151	0,1825	0,0536
	3	9,07	0,3692	0,2805	0,0075	0,0002

Tabela B.10 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Oleato de Metila (1) + Metanol (2) + Glicerol (3) a 45 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Ester	
			w^{exp}	w^{cal}	w^{exp}	w^{cal}
				UNIFAC		UNIFAC
1	1	38,39	0,0000	0,0001	0,9679	0,9875
	2	23,93	0,1030	0,1532	0,0314	0,0121
	3	37,69	0,8970	0,8467	0,0007	0,0004
2	1	34,30	0,0000	0,0002	0,9513	0,9794
	2	35,92	0,1948	0,2555	0,0462	0,0203
	3	29,79	0,8052	0,7443	0,0025	0,0004

Continuação da Tabela B.10 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Oleato de Metila (1) + Metanol (2) + Glicerol (3) a 45 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Ester	
			w^{exp}	w^{cal} UNIFAC	w^{exp}	w^{cal} UNIFAC
3	1	26,39	0,0000	0,0009	0,9095	0,9652
	2	53,24	0,3429	0,4319	0,0866	0,0345
	3	20,37	0,6571	0,5673	0,0040	0,0003
4	1	22,45	0,0024	0,0020	0,8795	0,9549
	2	62,92	0,4665	0,5575	0,1149	0,0448
	3	14,64	0,5311	0,4405	0,0056	0,0003
5	1	18,15	0,0085	0,0035	0,8365	0,9471
	2	70,57	0,5512	0,6519	0,1574	0,0527
	3	11,28	0,4403	0,3446	0,0060	0,0002
6	1	15,78	0,0127	0,0045	0,8056	0,9438
	2	74,15	0,5831	0,6906	0,1884	0,0559
	3	10,08	0,4041	0,3049	0,0061	0,0002

Tabela B.11 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Linoleato de Metila (1) + Metanol (2) + Glicerol (3) a 25 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Ester	
			w^{exp}	w^{cal} UNIFAC	w^{exp}	w^{cal} UNIFAC
1	1	39,47	0,0000	0,0000	0,9711	0,9908
	2	21,51	0,0905	0,1397	0,0278	0,0090
	3	39,02	0,9095	0,8603	0,0011	0,0002
2	1	36,51	0,0049	0,0001	0,9605	0,9824
	2	35,67	0,2172	0,2710	0,0385	0,0174
	3	27,83	0,7778	0,7289	0,0010	0,0002
3	1	30,56	0,0016	0,0003	0,9338	0,9720
	2	50,53	0,3677	0,4387	0,0640	0,0279
	3	18,92	0,6307	0,5609	0,0022	0,0002

Continuação da Tabela B.11 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Linoleato de Metila (1) + Metanol (2) + Glicerol (3) a 25 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Ester	
			w^{exp}	w^{cal} UNIFAC	w^{exp}	w^{cal} UNIFAC
4	1	25,90	0,0067	0,0008	0,9059	0,9642
	2	60,41	0,4829	0,5671	0,0912	0,0356
	3	13,70	0,5104	0,4321	0,0029	0,0001
5	1	24,02	0,0097	0,0012	0,8920	0,9602
	2	64,86	0,5518	0,6350	0,1044	0,0396
	3	11,13	0,4385	0,3638	0,0036	0,0001
6	1	22,25	0,0219	0,0018	0,8764	0,9564
	2	68,93	0,6166	0,7005	0,1189	0,0435
	3	8,83	0,3615	0,2977	0,0047	0,0001

Tabela B.12 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Linoleato de Metila (1) + Metanol (2) + Glicerol (3) a 35 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Ester	
			w^{exp}	w^{cal} UNIFAC	w^{exp}	w^{cal} UNIFAC
1	1	41,05	0,0000	0,0000	0,9761	0,9904
	2	20,82	0,0991	0,1361	0,0228	0,0094
	3	38,14	0,9009	0,8639	0,0011	0,0002
2	1	35,48	0,0000	0,0001	0,9566	0,9819
	2	35,39	0,2014	0,2605	0,0422	0,0178
	3	29,14	0,7986	0,7394	0,0013	0,0002
3	1	29,39	0,0016	0,0004	0,9276	0,9708
	2	50,72	0,3488	0,4273	0,0701	0,0290
	3	19,89	0,6496	0,5723	0,0023	0,0002
4	1	25,01	0,0053	0,0008	0,8993	0,9631
	2	60,05	0,4548	0,5439	0,0968	0,0367
	3	14,95	0,5398	0,4552	0,0039	0,0002

Continuação da Tabela B.12 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Linoleato de Metila (1) + Metanol (2) + Glicerol (3) a 35 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Ester	
			w^{exp}	w^{cal} UNIFAC	w^{exp}	w^{cal} UNIFAC
5	1	23,32	0,0108	0,0012	0,8855	0,9586
	2	64,58	0,5272	0,6135	0,1092	0,0412
	3	12,11	0,4621	0,3853	0,0053	0,0002
6	1	20,81	0,0232	0,0021	0,8608	0,9533
	2	70,06	0,6160	0,6970	0,1301	0,0465
	3	9,13	0,3608	0,3009	0,0091	0,0001

Tabela B.13 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Linoleato de Metila (1) + Metanol (2) + Glicerol (3) a 45 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Ester	
			w^{exp}	w^{cal} UNIFAC	w^{exp}	w^{cal} UNIFAC
1	1	41,49	0,0000	0,0001	0,9773	0,9903
	2	20,08	0,0966	0,1296	0,0213	0,0095
	3	38,44	0,9034	0,8703	0,0014	0,0003
2	1	35,73	0,0000	0,0001	0,9567	0,9820
	2	33,99	0,1886	0,2439	0,0407	0,0177
	3	30,29	0,8114	0,7559	0,0026	0,0003
3	1	28,51	0,0010	0,0005	0,9221	0,9699
	2	50,44	0,3292	0,4120	0,0745	0,0298
	3	21,05	0,6698	0,5875	0,0033	0,0003
4	1	25,23	0,0058	0,0009	0,9001	0,9616
	2	59,31	0,4446	0,5296	0,0948	0,0382
	3	15,47	0,5495	0,4695	0,0050	0,0002
5	1	22,75	0,0119	0,0014	0,8801	0,9562
	2	64,81	0,5203	0,6066	0,1133	0,0436
	3	12,44	0,4677	0,3919	0,0067	0,0002

Continuação da Tabela B.13 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Linoleato de Metila (1) + Metanol (2) + Glicerol (3) a 45 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Ester	
			w^{exp}	w^{cal}	w^{exp}	w^{cal}
				UNIFAC		UNIFAC
6	1	20,27	0,0259	0,0024	0,8544	0,9501
	2	70,49	0,6144	0,6942	0,1348	0,0498
	3	9,25	0,3597	0,3033	0,0108	0,0002

Tabela B.14 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Oleato de Etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3) a 50 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Ester	
			w^{exp}	w^{cal}	w^{exp}	w^{cal}
				UNIFAC		UNIFAC
1	1	5,23	0,1617	0,0086	0,6110	0,8970
	2	77,15	0,5617	0,6704	0,3199	0,1024
	3	17,61	0,2766	0,3210	0,0691	0,0007
2	1	7,31	0,0871	0,0037	0,7371	0,9135
	2	68,01	0,5036	0,5624	0,2180	0,0859
	3	24,68	0,4093	0,4339	0,0449	0,0007
3	1	8,37	0,0549	0,0024	0,7731	0,9210
	2	63,28	0,4632	0,5094	0,1921	0,0784
	3	28,35	0,4819	0,4882	0,0348	0,0007
4	1	10,13	0,0284	0,0013	0,8305	0,9344
	2	55,81	0,3872	0,4308	0,1444	0,0650
	3	34,06	0,5845	0,5679	0,0251	0,0006
5	1	14,00	0,0058	0,0003	0,8942	0,9569
	2	38,79	0,2564	0,2721	0,0841	0,0426
	3	47,21	0,7378	0,7276	0,0217	0,0006
6	1	16,78	0,0025	0,0001	0,9279	0,9726
	2	26,65	0,1545	0,1751	0,0523	0,0269
	3	56,57	0,8430	0,8248	0,0197	0,0005

Continuação da Tabela B.14 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Oleato de Etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3) a 50 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Ester	
			w^{exp}	w^{cal}	w^{exp}	w^{cal}
				UNIFAC		UNIFAC
7	1	15,21	0,0019	0,0000	0,9816	0,9996
	2	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	3	84,79	0,9981	1,0000	0,0184	0,0004

Tabela B.15 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Oleato de Etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3) a 80 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Ester	
			w^{exp}	w^{cal}	w^{exp}	w^{cal}
				UNIFAC		UNIFAC
1	1	7,33	0,0922	0,0054	0,6955	0,8989
	2	67,69	0,4790	0,5542	0,2494	0,0999
	3	24,98	0,4288	0,4404	0,0551	0,0012
2	1	9,43	0,0376	0,0025	0,7983	0,9143
	2	58,44	0,4225	0,4536	0,1753	0,0846
	3	32,13	0,5398	0,5439	0,0264	0,0012
3	1	12,40	0,0252	0,0009	0,8589	0,9372
	2	45,94	0,3090	0,3320	0,1197	0,0618
	3	41,66	0,6658	0,6671	0,0214	0,0010
4	1	13,88	0,0189	0,0006	0,8840	0,9493
	2	40,52	0,2433	0,2844	0,0963	0,0497
	3	45,61	0,7379	0,7150	0,0197	0,0010
5	1	16,36	0,0090	0,0003	0,9189	0,9673
	2	28,64	0,1460	0,1878	0,0634	0,0319
	3	54,99	0,8450	0,8119	0,0177	0,0008
6	1	10,80	0,0032	0,0001	0,9803	0,9994
	2	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	3	89,20	0,9968	1,0000	0,0197	0,0006

Tabela B.16 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Linoleato de Etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3) a 50 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Ester	
			w^{exp}	w^{cal} UNIFAC	w^{exp}	w^{cal} UNIFAC
1	1	6,51	0,0994	0,0021	0,7229	0,9152
	2	71,89	0,5477	0,5712	0,2432	0,0843
	3	21,60	0,3530	0,4267	0,0340	0,0005
2	1	6,24	0,0716	0,0012	0,7497	0,9237
	2	67,34	0,5021	0,4955	0,2135	0,0758
	3	26,41	0,4264	0,5033	0,0368	0,0005
3	1	8,68	0,0356	0,0008	0,8250	0,9345
	2	60,04	0,4402	0,4436	0,1524	0,0651
	3	31,29	0,5242	0,5556	0,0226	0,0005
4	1	11,04	0,0154	0,0003	0,8655	0,9468
	2	50,33	0,3477	0,3405	0,1182	0,0527
	3	38,63	0,6369	0,6592	0,0163	0,0005
5	1	5,77	0,0112	0,0002	0,9079	0,9626
	2	38,63	0,2349	0,2600	0,0779	0,0370
	3	55,60	0,7538	0,7399	0,0142	0,0004
6	1	6,19	0,0097	0,0001	0,9423	0,9751
	2	27,99	0,1551	0,1565	0,0465	0,0245
	3	65,82	0,8352	0,8435	0,0112	0,0004
7	1	7,92	0,0090	0,0000	0,9920	0,9997
	2	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	3	92,08	0,9910	1,0000	0,0080	0,0003

Tabela B.17 – Resultados obtidos durante a minimização para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário Linoleato de Etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3) a 80 °C. Resultados em fração mássica.

Tie Line	Componente	Composição Global (% Molar)	Fase Alcoólica		Fase Ester	
			w^{exp}	w^{cal} UNIFAC	w^{exp}	w^{cal} UNIFAC
1	1	4,15	0,1260	0,0033	0,6620	0,9067
	2	70,33	0,5038	0,5692	0,2708	0,0925
	3	25,52	0,3703	0,4275	0,0673	0,0008
2	1	3,80	0,0764	0,0019	0,7465	0,9150
	2	64,33	0,4627	0,4941	0,2162	0,0842
	3	31,87	0,4609	0,5040	0,0373	0,0008
3	1	3,67	0,0466	0,0013	0,7843	0,9235
	2	59,75	0,4198	0,4424	0,1856	0,0757
	3	36,58	0,5336	0,5563	0,0301	0,0008
4	1	4,43	0,0147	0,0006	0,8294	0,9372
	2	49,17	0,3304	0,3395	0,1513	0,0620
	3	46,41	0,6549	0,6600	0,0193	0,0008
5	1	5,67	0,0123	0,0003	0,8962	0,9562
	2	39,63	0,2347	0,2590	0,0871	0,0431
	3	54,69	0,7530	0,7407	0,0167	0,0007
6	1	6,37	0,0109	0,0001	0,9316	0,9708
	2	25,92	0,1549	0,1558	0,0533	0,0285
	3	67,71	0,8342	0,8440	0,0152	0,0007
7	1	9,70	0,0097	0,0000	0,9910	0,9995
	2	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	3	90,30	0,9903	1,0000	0,0090	0,0005

Tabela B.18 – Resultados obtidos da simulação da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol através da minimização da energia de Gibbs e o modelo UNIFAC, para a predição das propriedades dos compostos pelo método de Benson. Resultados em fração mássica.

Componente	1:3		1:6		1:9	
	Fase Biodiesel	Fase Glicerol	Fase Biodiesel	Fase Glicerol	Fase Biodiesel	Fase Glicerol
T=30 °C						
Etanol	0,00064	0,00567	0,05293	0,48565	0,07633	0,68242
Óleo *	0,00850	0,00003	0,00008	0,00042	0,00005	0,00002
Palmitato de etila	0,10488	0,00001	0,09958	0,00041	0,09682	0,00176
Estearato de etila	0,01337	0,00000	0,01269	0,00003	0,01235	0,00015
Oleato de etila	0,25282	0,00001	0,24098	0,00031	0,23499	0,00149
Linoleato de etila	0,58536	0,00001	0,56069	0,00039	0,54718	0,00185
Linolenato de etila	0,03424	0,00000	0,03275	0,00001	0,03198	0,00006
Glicerol	0,00021	0,99429	0,00031	0,51318	0,00030	0,31225
T=40 °C						
Etanol	0,00078	0,00645	0,05666	0,47461	0,08329	0,6738
Óleo *	0,00997	0,00003	0,00008	0,00001	0,00000	0,00000
Palmitato de etila	0,10483	9,52E-06	0,09917	0,00048	0,09603	0,00203
Estearato de etila	0,01336	4,44E-07	0,01263	0,00003	0,01225	0,00017
Oleato de etila	0,25239	5,22E-06	0,24000	0,00036	0,23318	0,00178
Linoleato de etila	0,58420	7,51E-06	0,55842	0,00048	0,54302	0,00225
Linolenato de etila	0,03421	2,74E-07	0,03262	0,00002	0,03173	0,00007
Glicerol	0,00029	0,99350	0,00042	0,52401	0,00042	0,31987

* Óleo de soja não reagido

Tabela B.19 – Resultados obtidos da simulação da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol através da minimização da energia de Gibbs e o modelo UNIFAC, para a predição das propriedades dos compostos pelo método de Joback. Resultados em fração mássica.

Componente	1:3		1:6		1:9	
	Fase Biodiesel	Fase Glicerol	Fase Biodiesel	Fase Glicerol	Fase Biodiesel	Fase Glicerol
T=30 °C						
Etanol	0,00082	0,00726	0,05295	0,48568	0,07634	0,68238
Óleo *	0,00676	0,00404	0,00015	0,00010	0,00009	0,00019
Palmitato de etila	0,09857	6,40E-06	0,09946	0,00041	0,09670	0,00176
Estearato de etila	0,01337	3,10E-07	0,01269	0,00003	0,01235	0,00015
Oleato de etila	0,25327	3,60E-06	0,24099	0,00031	0,23500	0,00149
Linoleato de etila	0,58871	5,15E-06	0,56072	0,00039	0,54722	0,00186
Linolenato de etila	0,03442	1,86E-07	0,03275	0,00001	0,03198	0,00006
Glicerol	0,00022	0,99252	0,00031	0,51307	0,00030	0,31212

* Óleo de soja não reagido

Continuação da Tabela B.19 – Resultados obtidos da simulação da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol através da minimização da energia de Gibbs e o modelo UNIFAC, para a predição das propriedades dos compostos pelo método de Joback. Resultados em fração mássica.

Componente	1:3		1:6		1:9	
	Fase Biodiesel	Fase Glicerol	Fase Biodiesel	Fase Glicerol	Fase Biodiesel	Fase Glicerol
T=40 °C						
Etanol	0,00107	0,00877	0,05668	0,47464	0,08331	0,67375
Óleo *	0,00766	0,00582	0,00021	0,00014	0,00014	0,00024
Palmitato de etila	0,09719	9,05E-06	0,09899	0,00048	0,09588	0,00203
Estearato de etila	0,01337	4,56E-07	0,01263	0,00003	0,01226	0,00017
Oleato de etila	0,25285	5,37E-06	0,24520	0,00036	0,23319	0,00178
Linoleato de etila	0,58761	7,76E-06	0,55843	0,00048	0,54306	0,00226
Linolenato de etila	0,03438	2,82E-07	0,03262	0,00002	0,03174	0,00007
Glicerol	0,00030	0,99095	0,00042	0,52385	0,00042	0,31970

* Óleo de soja não reagido

Tabela B.20 – Resultados obtidos da simulação da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol através da minimização da energia de Gibbs e o modelo UNIFAC, para a predição das propriedades dos compostos pelo método de Gani. Resultados em fração mássica.

Componente	1:3		1:6		1:9	
	Fase Biodiesel	Fase Glicerol	Fase Biodiesel	Fase Glicerol	Fase Biodiesel	Fase Glicerol
T=30 °C						
Etanol	0,00251	0,02271	0,05295	0,48568	0,07634	0,68237
Óleo *	0,00200	0,02791	0,00014	0,00011	0,00010	0,00020
Palmitato de etila	0,09430	0,00001	0,09945	0,00041	0,09670	0,00176
Estearato de etila	0,01323	0,00001	0,01267	0,00003	0,01234	0,00015
Oleato de etila	0,23405	0,00001	0,24099	0,00031	0,23501	0,00149
Linoleato de etila	0,59133	0,00002	0,56073	0,00039	0,54723	0,00186
Linolenato de etila	0,03454	0,00001	0,03275	0,00001	0,03198	0,00006
Glicerol	0,00021	0,97719	0,00031	0,51307	0,00030	0,31212
T=40 °C						
Etanol	0,00337	0,02828	0,05668	0,47464	0,08330	0,67375
Óleo *	0,00182	0,03671	0,00017	0,00013	0,00011	0,00021
Palmitato de etila	0,09149	0,00001	0,09901	0,00048	0,09590	0,00203
Estearato de etila	0,01323	0,00000	0,01262	0,00003	0,01224	0,00017
Oleato de etila	0,22758	0,00001	0,24000	0,00036	0,23319	0,00178
Linoleato de etila	0,59107	0,00001	0,55846	0,00048	0,54308	0,00226
Linolenato de etila	0,03452	0,00000	0,03262	0,00002	0,03174	0,00007
Glicerol	0,00029	0,97161	0,00042	0,52387	0,00042	0,31972

* Óleo de soja não reagido

Tabela B.21 – Resultados obtidos da simulação da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol através da minimização da energia de Gibbs e o modelo UNIFAC, para a predição das propriedades dos compostos pelo método de Benson. Resultados em fração mássica.

Componente	1:3		1:6		1:9	
	Fase Biodiesel	Fase Glicerol	Fase Biodiesel	Fase Glicerol	Fase Biodiesel	Fase Glicerol
T=30 °C						
Metanol	0,00182	0,02614	0,02866	0,43346	0,04092	0,62640
Óleo *	0,01092	0,03267	0,00060	0,00004	0,00031	0,00006
Palmitato de metila	0,10349	0,00001	0,10177	0,00021	0,10040	0,00066
Estearato de metila	0,01330	0,00000	0,01302	0,00001	0,01286	0,00005
Oleato de metila	0,24652	0,00001	0,24727	0,00014	0,24420	0,00050
Linoleato de metila	0,55804	0,00001	0,57492	0,00019	0,56800	0,00064
Linolenato de metila	0,03304	0,00000	0,03357	6,20E-06	0,03317	0,00002
Glicerol	0,00024	0,97376	0,00018	0,56594	0,00014	0,37165
T=40 °C						
Metanol	0,00148	0,01960	0,03110	0,42530	0,04513	0,61952
Óleo *	0,00858	0,02543	0,00033	0,00006	0,00000	0,00000
Palmitato de metila	0,10367	0,00002	0,10151	0,00026	0,09994	0,00081
Estearato de metila	0,01332	0,00000	0,01299	0,00002	0,01280	0,00006
Oleato de metila	0,24788	0,00001	0,24667	0,00018	0,24313	0,00063
Linoleato de metila	0,56594	0,00001	0,57362	0,00024	0,56559	0,00082
Linolenato de metila	0,03347	0,00000	0,03349	0,00001	0,03303	0,00003
Glicerol	0,00032	0,98029	0,00025	0,57397	0,00020	0,37809

* Óleo de soja não reagido

Tabela B.22 – Resultados obtidos da simulação da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol através da minimização da energia de Gibbs e o modelo UNIFAC, para a predição das propriedades dos compostos pelo método de Joback. Resultados em fração mássica.

Componente	1:3		1:6		1:9	
	Fase Biodiesel	Fase Glicerol	Fase Biodiesel	Fase Glicerol	Fase Biodiesel	Fase Glicerol
T=30 °C						
Metanol	0,00003	0,00051	0,02859	0,43316	0,04088	0,62628
Óleo *	0,00363	0,00183	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
Palmitato de metila	0,10478	0,00001	0,10181	0,00021	0,10043	0,00066
Estearato de metila	0,01341	0,00000	0,01303	0,00001	0,01286	0,00005
Oleato de metila	0,25449	0,00001	0,24739	0,00014	0,24426	0,00050
Linoleato de metila	0,59160	0,00001	0,57540	0,00019	0,56825	0,00064
Linolenato de metila	0,03454	0,00000	0,03360	0,00001	0,03319	0,00002
Glicerol	0,00022	0,99946	0,00018	0,56629	0,00014	0,37185

* Óleo de soja não reagido

Continuação da Tabela B.22 – Resultados obtidos da simulação da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol através da minimização da energia de Gibbs e o modelo UNIFAC, para a predição das propriedades dos compostos pelo método de Joback. Resultados em fração mássica.

Componente	1:3		1:6		1:9	
	Fase Biodiesel	Fase Glicerol	Fase Biodiesel	Fase Glicerol	Fase Biodiesel	Fase Glicerol
T=40 °C						
Metanol	0,00004	0,00048	0,03106	0,42513	0,04513	0,61990
Óleo *	0,00091	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
Palmitato de metila	0,10477	0,00001	0,10154	0,00026	0,09995	0,00081
Estearato de metila	0,01341	0,00000	0,01299	0,00002	0,01280	0,00006
Oleato de metila	0,25447	0,00001	0,24674	0,00018	0,24316	0,00063
Linoleato de metila	0,59158	0,00001	0,57390	0,00024	0,56572	0,00082
Linolenato de metila	0,03454	0,00000	0,03351	0,00001	0,03304	0,00003
Glicerol	0,00029	0,99948	0,00025	0,57417	0,00020	0,37775

* Óleo de soja não reagido

Tabela B.23 – Resultados obtidos da simulação da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol através da minimização da energia de Gibbs e o modelo UNIFAC, para a predição das propriedades dos compostos pelo método de Gani. Resultados em fração mássica.

Componente	1:3		1:6		1:9	
	Fase Biodiesel	Fase Glicerol	Fase Biodiesel	Fase Glicerol	Fase Biodiesel	Fase Glicerol
T=30 °C						
Metanol	0,00072	0,01037	0,02863	0,43329	0,04090	0,62630
Óleo *	0,01451	0,00393	0,00029	0,00009	0,00015	0,00014
Palmitato de metila	0,09546	0,00001	0,10162	0,00021	0,10031	0,00066
Estearato de metila	0,01243	0,00000	0,01301	0,00001	0,01285	0,00005
Oleato de metila	0,24882	0,00001	0,24731	0,00014	0,24423	0,00050
Linoleato de metila	0,58974	0,00001	0,57536	0,00019	0,56824	0,00064
Linolenato de metila	0,03447	0,00000	0,03360	0,00001	0,03318	0,00002
Glicerol	0,00024	0,98926	0,00018	0,56606	0,00014	0,37168
T=40 °C						
Metanol	0,00071	0,00933	0,03109	0,42524	0,04515	0,61992
Óleo *	0,01300	0,00410	0,00024	0,00008	0,00013	0,00012
Palmitato de metila	0,09586	0,00001	0,10138	0,00026	0,09985	0,00081
Estearato de metila	0,01252	0,00000	0,01298	0,00002	0,01279	0,00006
Oleato de metila	0,24928	0,00001	0,24668	0,00018	0,24313	0,00063
Linoleato de metila	0,59009	0,00001	0,57387	0,00024	0,56571	0,00083
Linolenato de metila	0,03447	0,00000	0,03351	0,00001	0,03304	0,00003
Glicerol	0,00032	0,99028	0,00025	0,57398	0,00020	0,37761

* Óleo de soja não reagido

APÊNDICE C: VALIDAÇÃO DO MODELO UNIFAC

Tabela C.01 – Cálculo do ELL pelo modelo UNIFAC usando minimização da energia livre de Gibbs para o sistema Etanoato de Butila (1) – Água (2) a 298 K e 1 atm.

Componentes	Alimentação (Mols)	McDonald e Floudas 1995b		Este Trabalho	
		Líquido 1	Líquido 2	Líquido 1	Líquido 2
C ₆ H ₁₂ O ₂ (1)	0,5	0,91717	0,00036	0,91717	0,00036
H ₂ O (2)	0,5	0,08283	0,99964	0,08283	0,99964
G*		-0,03407		-0,03406	

*Energia de Gibbs

Tabela C.02 – Cálculo do ELL pelo modelo UNIFAC usando minimização da energia livre de Gibbs para o sistema Água (1) – n-Propanol (2) – n-Hexano (3) a 311 K e 1 atm.

Componentes	Alimentação (Mols)	McDonald e Floudas 1995b		Este Trabalho	
		Líquido 1	Líquido 2	Líquido 1	Líquido 2
H ₂ O (1)	0,5	0,22781	0,85570	0,22781	0,85570
C ₃ H ₇ OH (2)	0,3	0,38067	0,14062	0,38067	0,14062
C ₆ H ₁₄ (3)	0,25	0,39152	0,00367	0,39152	0,00367
G*		-0,39268		-0,39268	
H ₂ O (1)	0,5	0,37951	0,82571	0,37951	0,82571
C ₃ H ₇ OH (2)	0,5	0,41115	0,16830	0,41115	0,16830
C ₆ H ₁₄ (3)	0,25	0,20934	0,00599	0,20934	0,00599
G*		-0,61464		-0,61464	

* Energia de Gibbs

APÊNDICE D: COMPOSIÇÃO PROVÁVEL EM TRIACILGLICERÓIS DO ÓLEO DE SOJA

Tabela D.01 – Composição provável em triacilgliceróis para o óleo de soja.

Principal TAG	NC ^a	ND ^b	Porcentagem Molar	Massa Molecular (g/gmol)
POP ^c	50	1	0,917	833,37
POS	52	1	0,509	861,42
SOS	54	1	0,128	889,48
OOP	52	2	5,496	859,41
OOS	54	2	0,899	887,46
PLiBe	56	2	0,244	915,51
OOBe	58	2	0,113	943,57
PLnP	50	3	0,271	829,34
POLi	52	3	9,916	857,39
SOLi	54	3	3,944	885,45
AOLi	56	3	0,330	913,50
BeOLi	58	3	0,327	941,55
LiLiP	52	4	12,623	855,38
OOLi	54	4	11,867	883,43
LiLiA	56	4	0,398	911,48
LiLiBe	58	4	0,423	939,54
PLnLi	52	5	2,882	853,36
LiLiO	54	5	21,360	881,41
LnLnP	52	6	0,182	851,34
LiLiLi	54	6	20,147	879,40
LiLiLn	54	7	6,254	877,38
LnLnLi	54	8	0,771	875,37

^a número de carbonos. ^b número de duplas ligações. ^c O = ác. oléico, P = ác. palmítico, S = ác. esteárico, Li = ác. linoléico, Ln = ác. linolênico, A = ác. araquídico, Be = ác. behênico.

APÊNDICE E: PROPRIEDADES DOS COMPONENTES

Tabela E.01 – Entalpia e energia de Gibbs padrão de formação; e parâmetros estruturais do modelo UNIQUAC de todos os componentes utilizados neste trabalho.

Componente	Δh_f^0 [kJ mol ⁻¹]	Δg_f^0 [kJ mol ⁻¹]	r	q
Etanol	-234,95 ^a	-167,85 ^a	2,5755	2,5880
Glicerol	-577,90 ^a	-447,10 ^a	4,7957	4,9080
Metanol	-200,94 ^a	-162,32 ^a	1,4311	1,4320
Palmitato de etila	-736,55 ^b	-212,14 ^c	12,92	10,67
Estearato de etila	-773,91 ^b	-195,20 ^c	14,26	11,75
Oleato de etila	-657,22 ^b	-136,20 ^e	14,03	11,54
Linoleato de etila	-536,92 ^b	-64,21 ^c	13,80	11,33
Linolenato de etila	-413,85 ^b	19,10 ^c	13,57	11,11
Palmitato de metila	-702,74 ^b	-205,27 ^c	12,24	10,13
Estearato de metila	-742,14 ^b	-188,21 ^c	13,59	11,21
Oleato de metila	-626,00 ^a	-117,00 ^a	13,36	11,00
Linoleato de metila	-502,67 ^b	-49,73 ^c	13,13	10,79
Linolenato de metila	-379,82 ^b	25,24 ^c	12,89	10,57
OOP	-1935,39 ^d	-413,23 ^d	38,06	30,90
POLi	-1819,57 ^d	-333,70 ^d	37,83	30,69
SOLi	-1860,83 ^d	-317,18 ^d	39,17	31,77
LiLiP	-1703,76 ^d	-254,18 ^d	37,59	30,48
OOLi	-1746,27 ^d	-238,88 ^d	38,94	31,56
PLnLi	-1587,95 ^d	-174,65 ^d	37,36	30,26
LiLiO	-1630,46 ^d	-159,35 ^d	38,71	31,34
LiLiLi	-1514,64 ^d	-79,82 ^d	38,48	31,13
LiLiLn	-1398,83 ^d	3,33 ^d	38,25	30,92

^a DIPPR® Diadem public v.1.2.0.

^b Lapuerta *et al.*, 2010.

^c Potrich *et al.*, 2010.

^d Estimado pelo método de Benson

^e Bucalá *et al.*, 2006.

Tabela E.02 – Entalpia e energia de Gibbs padrão de formação estimadas por diferentes métodos de contribuição de grupo dos ésteres, triacilgliceróis, diacilgliceróis e monoacilgliceróis.

Componente	Método de Contribuição de grupo					
	Benson		Joback		Gani	
	Δh_f^0 *	Δg_f^0 *	Δh_f^0 *	Δg_f^0 *	Δh_f^0 *	Δg_f^0 *
Esteres						
Palmitato de etila	-726,58	-221,40	-732,13	-209,69	-731,00	-206,84
Estearato de etila	-766,44	-204,38	-773,41	-192,85	-772,53	-190,38
Oleato de etila	-656,24	-127,63	-656,19	-112,63	-658,12	-112,54
Linoleato de etila	-542,49	-48,78	-538,97	-32,41	-545,18	-35,41
Linolenato de etila	-428,74	30,08	-421,75	47,81	-432,24	41,73
Palmitato de metila	-692,76	-216,03	-711,49	-218,11	-710,24	-215,07
Estearato de metila	-732,62	-199,00	-752,77	-201,27	-751,76	-198,61
Oleato de metila	-622,42	-122,25	-635,55	-121,05	-637,35	-120,78
Linoleato de metila	-508,67	-43,40	-518,33	-40,83	-524,42	-43,64
Linolenato de metila	-394,92	35,46	-401,11	39,39	-411,48	33,50
Triacilgliceróis						
OOP	-1935,39	-413,23	-1901,00	-360,89	-1924,00	-406,40
POLi	-1819,57	-333,70	-1784,00	-280,67	-1810,00	-327,54
SOLi	-1860,83	-317,18	-1825,00	-263,83	-1850,00	-310,52
LiLiP	-1703,76	-254,18	-1667,00	-200,45	-1696,00	-248,69
OOLi	-1746,27	-238,88	-1708,00	-183,61	-1740,00	-233,77
PLnLi	-1587,95	-174,65	-1550,00	-120,23	-1583,00	-169,83
LiLiO	-1630,46	-159,35	-1591,00	-103,39	-1626,00	-154,91
LiLiLi	-1514,64	-79,82	-1474,00	-23,17	-1512,00	-76,06
LiLiLn	-1398,83	3,33	-1356,00	57,05	-1398,00	2,80
Diacilgliceróis						
HOP	-1482,00	-419,12	-1482,00	-419,12	-1497,00	-419,12
OHP	-1482,00	-419,12	-1482,00	-419,12	-1427,00	-419,12
OOH	-1406,00	-322,06	-1406,00	-322,06	-1313,00	-322,06
HOLi	-1289,00	-276,52	-1289,00	-241,84	-1384,00	-322,06
PHLi	-1373,00	-370,29	-1365,00	-338,90	-1384,00	-241,84
SHLi	-1413,00	-353,27	-1406,00	-322,06	-1423,00	-338,90
SOH	-1527,00	-432,12	-1523,00	-402,28	-1537,00	-322,06
HLiP	-1373,00	-370,29	-1365,00	-338,90	-1384,00	-402,28
LiLiH	-1189,00	-197,66	-1171,00	-161,62	-1199,00	-338,90
HLnLi	-1076,00	-118,81	-1054,00	-81,40	-1086,00	-161,62
PLnH	-1260,00	-291,44	-1247,00	-258,68	-1270,00	-81,40
HLiO	-1303,00	-276,52	-1289,00	-241,84	-1313,00	-258,68
LiHO	-1303,00	-276,52	-1289,00	-241,84	-1313,00	-241,84

* [kJ·mol⁻¹]

Continuação da Tabela E.02 – Entalpia e energia de Gibbs padrão de formação estimadas por diferentes métodos de contribuição de grupo dos ésteres, triacilgliceróis, diacilgliceróis e monoacilgliceróis.

Componente	Método de Contribuição de grupo					
	Benson		Joback		Gani	
	Δh_f^0 *	Δg_f^0 *	Δh_f^0 *	Δg_f^0 *	Δh_f^0 *	Δg_f^0 *
Diacilgliceróis						
LiHLi	-1189,00	-197,66	-1171,00	-161,62	-1199,00	-241,84
HLiLn	-1076,00	-118,81	-1054,00	-81,40	-1086,00	-118,81
Monoacilgliceróis						
HHP	-1066,00	-491,90	-1063,00	-477,35	-1071,00	-491,90
OHH	-1417,00	-355,37	-1406,00	-322,06	-1427,00	-355,37
HOH	-995,45	-398,12	-986,57	-380,29	-1000,00	-398,12
HHLi	-881,70	-319,27	-869,35	-300,07	-886,73	-319,27
SHH	-1106,00	-474,87	-1104,00	-460,51	-1111,00	-474,87
HLiH	-881,70	-319,27	-869,35	-300,07	-886,73	-319,27
HLnH	-767,95	-240,41	-752,13	-219,85	-772,98	-240,41
HHLn	-767,95	-240,41	-752,13	-219,85	-772,98	-240,41

* [kJ·mol⁻¹]

Tabela E.03 – Capacidade calorífica de todos os componentes utilizados neste trabalho.

Componente	A	B	C * 10 ⁻³	D * 10 ⁻⁷
Álcoois				
Etanol ^a	4,87	0,24	-0,12	0,30
Metanol ^a	12,53	0,11	-0,042	0,05
Glicerol				
Glicerol ^a	15,58	0,41	-0,27	0,80
Ésteres				
Palmitato de etila ^b	-4,46	1,76	-1,03	2,4
Estearato de etila ^b	48,89	1,68	-0,76	1,1
Oleato de etila ^b	135,03	1,25	-0,27	-0,6
Linoleato de etila ^b	-12,38	1,87	-1,11	2,6
Linolenato de etila ^b	-15,61	1,83	-1,10	2,6
Palmitato de metila ^b	1,92	1,64	-0,95	2,2
Estearato de metila ^b	2,73	1,82	-1,05	2,4
Oleato de metila ^b	-2,73	1,79	-1,04	2,3
Linoleato de metila ^b	-5,54	1,75	-1,03	2,4
Linolenato de metila ^b	-8,86	1,71	-1,02	2,4

^a DIPPR® Diadem public v.1.2.0.

^b Estimado pelo método de Benson

^c Estimado pelo método de Joback

Continuação da Tabela E.03 – Capacidade calorífica de todos os componentes utilizados neste trabalho.

Componente	A	B	C * 10 ⁻³	D * 10 ⁻⁷
Triacilgliceróis				
OOP ^b	38,89	5,00	-2,77	5,4
POLi ^b	28,90	5,00	-2,81	5,7
SOLi ^b	27,73	5,19	-2,92	5,9
LiLiP ^b	18,91	4,99	-2,86	6,0
OOLi ^b	20,43	5,17	-2,94	6,1
PLnLi ^b	8,92	4,99	-2,90	6,2
LiLiO ^b	10,44	5,16	-2,98	6,3
LiLiLi ^b	0,45	5,16	-3,02	6,6
LiLiLn ^b	-9,54	5,16	-3,07	6,9
Diacilgliceróis				
HOP ^c	9,50	3,47	-1,92	3,7
OHP ^c	9,50	3,47	-1,92	3,7
OOH ^c	-6,50	3,68	-2,11	4,4
HOLi ^c	-20,68	3,70	-2,19	4,9
PHLi ^c	-4,68	3,49	-2,00	4,2
SHLi ^c	-6,50	3,68	-2,11	4,4
SOH ^c	7,68	3,66	-2,03	3,9
HLiP ^c	-4,68	3,49	-2,00	4,2
LiLiH ^c	-34,86	3,72	-2,28	5,4
HLnLi ^c	-49,05	3,74	-2,36	5,9
PLnH ^c	-18,86	3,51	-2,09	4,7
HLiO ^c	-20,68	3,70	-2,19	4,9
LiHO ^c	-20,68	3,70	-2,19	4,9
LiHLi ^c	-34,86	3,72	-2,28	5,4
HLiLn ^c	-49,05	3,74	-2,36	5,9
Monoacilgliceróis				
HHP ^c	19,93	1,83	-0,98	1,7
OHH ^c	-6,50	3,68	-2,11	4,4
HOH ^c	3,93	2,04	-1,17	2,5
HHLi ^c	-10,26	2,06	-1,26	2,9
SHH ^c	18,11	2,02	-1,09	2,0
HLiH ^c	-10,26	2,06	-1,26	2,9
HLnH ^c	-24,44	2,08	-1,34	3,4
HHLn ^c	-24,44	2,08	-1,34	3,4

$$C_p [J mol^{-1} K^{-1}] = A + B * T + C * T^2 + D * T^3 \quad [298 - 1000 K]$$

^a DIPPR® Diadem public v.1.2.0.

^b Estimado pelo método de Benson ; ^c Estimado pelo método de Joback