UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

RAQUEL MASSAD CAVALCANTE

PREDIÇÃO DA DENSIDADE DE BIODIESEL PROVENIENTE DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS

RIO DE JANEIRO

2010

Raquel Massad Cavalcante

PREDIÇÃO DA DENSIDADE DE BIODIESEL PROVENIENTE DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisitos parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.
Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro

2010

Cavalcante, Raquel Massad

Predição da Dendidade de Biodiesel Proveniente de Diferentes Matérias-Primas/ 2010

80 f.: xv.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2010.

Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa; Silvia Maria Cruzeiro da Silva

1. Biodiesel. 2. Previsão de Densidade. 3. Termodinâmica. 4. Biocombustíveis - Dissertação
I. Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. III. D.Sc.
I. Siva, Silvia Maria Cruzeiro da (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. III. D.Sc

Raquel Massad Cavalcante

PREDIÇÃO DA DENSIDADE DE BIODIESEL PROVENIENTE DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Aprovado em 23 de Março de 2010.

Aprovada por:

_____
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

_____
Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

_____
André Luiz Hermely Costa, D.Sc.

_____
Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

_____
Hosiberto Batista de Sant'Ana, D.Sc.

Dedico esta dissertação aos meus pais pela educação, apoio e amor. A minha irmã Karina pela presença e carinho nos momentos mais importantes da minha vida.

Ao meu marido Henrique pela paciência, compreensão e apoio incondicional ao longo da minha vida acadêmica.

AGRADECIMENTO

Aos meus orientadores, Pellegrini e Silvia, que acreditaram em mim em um momento muito complicado da minha formação. Agradeço pelos ensinamentos, carinho e acima de tudo pela amizade.

Aos professores da Escola de Química da UFRJ que participaram da minha formação sempre dispostos e atenciosos. Em especial à Professora Ofélia e ao Professor José Luiz de Medeiros pela sólida formação acadêmica durante as disciplinas do Mestrado.

Aos companheiros do H2CIN pelas alegrias e tristezas compartilhadas durante minha passagem por lá.

Aos amigos Rafaella, Juliana e Diego pelo companheirismo e paciência com o meu desespero frequente.

Às minhas alunas de Iniciação Científica Luciana e Andreza que foram fundamentais na minha inicialização como orientadora.

Aos companheiros do GIPQ pela calorosa recepção e aceitação no final da minha dissertação. Em especial ao Pedro, Reinaldo, Tini e Ana. E aos amigos que conquistei em tão pouco tempo, Shay e Leo.

A tia Maria e a Jô pela alegria de todos os dias.

À minha afilhada Carol pelos momentos de descontração entre uma redação e outra.

Ao meu tio Luiz Eduardo Massad.

A FAPERJ pelo apoio financeiro.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 13, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

“É preciso amar
As pessoas como se não houvesse amanhã
Porque se você parar
Pra pensar
Na verdade não há...”

Dado Villa-Lobos; Renato Russo; Marcelo Bonfá

RESUMO

CAVALCANTE, Raquel Massad. **Predição da Densidade de Biodiesel Proveniente de Diferentes Matérias-Primas.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)- Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Dados experimentais da densidade do biodiesel produzido a partir de diferentes matérias-primas (biodiesel metílico de algodão, de coco, de dendê, de gordura de frango, de mamona, de sebo bovino, de soja e biodiesel etílico de soja) foram obtidos em densímetro digital, variando-se a temperatura de 15 a 90ºC a pressão atmosférica. Um modelo linear relacionando a densidade das amostras de biodiesel com a temperatura foi construído, obtendo-se coeficiente de correlação próximo da unidade em todos os casos. O coeficiente linear foi dependente da matéria-prima, enquanto a taxa de declínio da densidade com a temperatura (coeficiente angular) foi o mesmo para todas as amostras. Tentativas mal sucedidas de prever a densidade do biodiesel através da equação de estado de Peng-Robinson foram realizadas utilizando modelos de contribuição de grupo (Constantinuo e Gani; Joback) para estimar os parâmetros da equação cúbica para os ésteres que compõem o biodiesel e através de regra de mistura (Lee-Kesler) para calcular os parâmetros do biodiesel. Entretante, foi possível representar a densidade das amostras de biodiesel através da equação de estado de Peng-Robinson (PR) e Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), obtendo-se os parâmetros das equações usando métodos de estimativa, tendo como função objetivo o desvio entre a densidade medida e a estimada. A equação de PRSV conseguiu estimar a densidade do biodiesel com erros menores que 0,8%, exceto para o biodiesel metílico de coco, onde os erros atingiram valores de aproximadamente 1,2%.

Palavras-chave: Biodiesel. Densidade. Estimação.

ABSTRACT

CAVALCANTE, Raquel Massad. **Predição Da Densidade De Biodiesel Proveniente De Diferentes Matérias-Primas.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)- Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Density experimental data of biodiesel from different raw materials (methyl biodiesel of cottonseed, of coconut, of palm, of chicken fat, of castor, of tallow, of soybean and ethyl biodiesel of soybean) were measured in a digital densimeter, at temperatures from 15 to 90ºC at atmospheric pressure. A linear model correlating the density of the samples of biodiesel with the temperature was constructed, yielding a correlation coefficient close to unity in all cases. The linear coefficient was dependent on the raw material, while the rate of decline of density with temperature was the same for all samples. Unsuccessful attempts to predict the density of biodiesel with Peng-Robinson (PR) equation of state were performed using models of group contribution (Constantinuo and Gani, Joback) to estimate the parameters of the PR equation for esters and the Lee-Kesler mixing rule was used to calculate the parameters of biodiesel samples. It was possible to estimate the density of the samples of the biodiesel with the equation of state of Peng-Robinson and Peng-Robinson-Stryjek-Vera, obtaining the parameters of the equation using estimation models, and objective function of the desvitation of the experimentally measured density and the estimated. The emphasis is given to the PRSV equation which could predict the density of biodiesel with errors less than 0.8%, except for coconut methyl ester biodiesel, where the errors reached values of about 1.2%.

Keywords: Biodiesel. Density. Estimation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Produção de Biodiesel (B100) no Brasil.....6

Figura 2.2 Matérias-Primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil.....10

Figura 3.1 Densímetro do Laboratório GIPQ EQ/UFRJ.....23

Figura 3.2 Dados experimentais de densidade das amostras de Biodiesel.....28

Figura 4.1 Dados experimentais e ajuste linear da curva de Biodiesel de Algodão Metílico.....30

Figura 4.2 Dados experimentais e ajuste linear da curva de Biodiesel de Coco Metílico.....31

Figura 4.3 Dados experimentais e ajuste linear da curva de Biodiesel de Dendê Metílico.....31

Figura 4.4 Dados experimentais e ajuste linear da curva de Biodiesel de Frango Metílico.....32

Figura 4.5 Dados experimentais e ajuste linear da curva de Biodiesel de Mamona Metílico.....32

Figura 4.6 Dados experimentais e ajuste linear da curva de Biodiesel Bovino Metílico.....33

Figura 4.7 Dados experimentais e ajuste linear da curva de Biodiesel de Soja Etílico.....33

Figura 4.8 Dados experimentais e ajuste linear da curva de Biodiesel de Soja Metílico.....34

Figura 4.9 Dados experimentais e ajustes das 6 estratégias por PR para biodiesel de AlgodãoM.....48

Figura 4.10 Dados experimentais e ajustes das 6 estratégias por PR para biodiesel de CocoM.....48

Figura 4.11 Dados experimentais e ajustes das 6 estratégias por PR para biodiesel de DendêM.....49

Figura 4.12 Dados experimentais e ajustes das 6 estratégias por PR para biodiesel de FrangoM.....49

Figura 4.13 Dados experimentais e ajustes das 6 estratégias por PR para biodiesel de MamonaM...50

Figura 4.14 Dados experimentais e ajustes das 6 estratégias por PR para biodiesel de BovinoM.....50

Figura 4.15 Dados experimentais e ajustes das 6 estratégias por PR para biodiesel de SojaE.....51

Figura 4.16 Dados experimentais e ajustes das 6 estratégias por PR para biodiesel de SojaM.....51

Figura 4.17 Desvio Percentual (equação 4.26) – AlgodãoM.....53

Figura 4.18 Desvio Percentual (equação 4.26) – CocoM.....53

Figura 4.19 Desvio Percentual (equação 4.26) – DendêM.....54

Figura 4.20 Desvio Percentual (equação 4.26) – FrangoM.....54

Figura 4.21 Desvio Percentual (equação 4.26) – MamonaM.....55

Figura 4.22 Desvio Percentual (equação 4.26) – BovinoM.....55

Figura 4.23 Desvio Percentual (equação 4.26) – SojaE.....56

Figura 4.24 Desvio Percentual (equação 4.26) – SojaM.....56

Figura 4.25 Dados experimentais e ajustes das estratégias 4, 5 e por PR e 7 por PRSV – AlgodãoM.....58

Figura 4.26 Dados experimentais e ajustes das estratégias 4, 5 e 6 por PR e 7 por PRSV – CocoM.....59

Figura 4.27 Dados experimentais e ajustes das estratégias 4, 5 e 6 por PR e 7 por PRSV – DendêM.....59

Figura 4.28 Dados experimentais e ajustes das estratégias 4, 5 e 6 por PR e 7 por PRSV – FrangoM.....60

Figura 4.29 Dados experimentais e ajustes das estratégias 4, 5 e 6 por PR e 7 por PRSV – MamonaM.....60

Figura 4.30 Dados experimentais e ajustes das estratégias 4, 5 e 6 por PR e 7 por PRSV – BovinoM.....61

Figura 4.31 Dados experimentais e ajustes das estratégias 4, 5 e 6 por PR e 7 por PRSV – SojaE...61

Figura 4.32 Dados experimentais e ajustes das estratégias 4, 5 e 6 por PR e 7 por PRSV – SojaM..62

Figura 4.33 Desvio Percentual (equação 4.26) – AlgodãoM.....63

Figura 4.34 Desvio Percentual (equação 4.26) – CocoM.....63

Figura 4.35 Desvio Percentual (equação 4.26) – DendêM.....64

Figura 4.36 Desvio Percentual (equação 4.26) – FrangoM.....64

Figura 4.37 Desvio Percentual (equação 4.26) – MamonaM.....65

Figura 4.38 Desvio Percentual (equação 4.26) – BovinoM.....65

Figura 4.39 Desvio Percentual (equação 4.26) – SojaE.....66

Figura 4.40 Desvio Percentual (equação 4.26) – SojaM.....66

Figura 4.41 Densidade Molar Experimental versus Densidade Molar Estimada – AlgodãoM.....68

Figura 4.42 Densidade Molar Experimental versus Densidade Molar Estimada – CocoM.....68

Figura 4.43 Densidade Molar Experimental versus Densidade Molar Estimada – DendêM.....69

Figura 4.44 Densidade Molar Experimental versus Densidade Molar Estimada – FrangoM.....69

Figura 4.45 Densidade Molar Experimental versus Densidade Molar Estimada – MamonaM.....70

Figura 4.46 Densidade Molar Experimental versus Densidade Molar Estimada – BovinoM.....70

Figura 4.47 Densidade Molar Experimental versus Densidade Molar Estimada – SojaM.....71

Figura 4.48 Densidade Molar Experimental versus Densidade Molar Estimada – SojaE.....71

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Amostras de biodiesel de diferentes matérias-primas.....19

Tabela 3.2 Composição mássica de ésteres das amostras de biodiesel.....20

Tabela 3.3 Massa Molar dos Ésteres Metílicos e Etílicos do Biodiesel.....21

Tabela 3.4 Massa molar das amostras de biodiesel calculada e da literatura.....21

Tabela 3.5 Composição das diversas amostras de biodiesel.....22

Tabela 3.6 Densidade de diferentes compostos a 20ºC.....23

Tabela 3.7 Médias dos Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Algodão Metílico.....24

Tabela 3.8 Médias dos Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Coco Metílico.....24

Tabela 3.9 Médias dos Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Dendê Metílico.....25

Tabela 3.10 Médias dos Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Gord. Frango Metílico.....25

Tabela 3.11 Médias dos Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Mamona Metílico.....26

Tabela 3.12 Médias dos Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Sebo Bovino Metílico.....26

Tabela 3.13 Médias dos Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Soja Etílico.....27

Tabela 3.14 Médias dos Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Soja Metílico.....27

Tabela 4.1 Valores dos parâmetros obtidos através de regressão linear.....29

Tabela 4.2 Comparação de parâmetros do modelo linear com Benjumea et al., 2008 (Dendê M).....34

Tabela 4.3 Comparação de parâmetros do modelo linear com Baroutian et al., 2008 (Dendê M).....34

Tabela 4.4 Comparação de parâmetros do modelo linear com Baroutian et al., 2008 (Soja M).....35

Tabela 4.5 Especificação dos parâmetros da equação de Peng-Robinson.....36

Tabela 4.6 Grupos e suas contribuições utilizados neste trabalho (Joback).....38

Tabela 4.7 Composição molar de ésteres de cada amostra de biodiesel.....39

Tabela 4.8 Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico das amostras de biodiesel estimadas por Joback e regra de mistura de Lee-Kesler.....40

Tabela 4.9 Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico do componente de maior composição molar em cada amostra de biodiesel calculado por Joback.....40

Tabela 4.10 Grupos de primeira ordem e suas contribuições utilizados neste trabalho (CG).....42

Tabela 4.11 Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico das amostras de biodiesel estimadas por CG e regra de mistura de Lee-Kesler.....43

Tabela 4.12 Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico das amostras de biodiesel estimadas PR.....45

Tabela 4.13 Temperatura crítica, pressão crítica e temperatura normal de ebulição das amostras de biodiesel estimadas PR.....45

Tabela 4.14 Valores de fator acêntrico das amostras de biodiesel calculados pelas equações 4.9 a 4.11 usando T_b e T_c da Tabela 4.13.....46

Tabela 4.15 Temperatura crítica, pressão crítica e fator f das amostras de biodiesel estimadas PR.....46

Tabela 4.16 Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico e parâmetro k_1 das amostras de biodiesel estimadas PRSV.....58

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....1

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....4

2.1 Biodiesel: Uma visão geral.....4

2.1.1 O Biodiesel no Mundo.....4

2.1.2 O Biodiesel no Brasil.....5

2.1.2.1 A Expansão do Biodiesel no Brasil.....6

2.1.3 Os Desafios do Biodiesel.....7

2.1.4 As Matérias-Primas do Biodiesel.....8

2.1.4.1 Matérias-Primas Tradicionais.....8

2.1.4.2 Matérias-Primas Alternativas.....9

2.1.4.2.1 Óleos Usados de Fritura.....9

2.1.4.2.2 Biomassa.....10

2.2 Modelos Termodinâmicos Utilizados para Prever Propriedades do Biodiesel.....11

2.3 Previsão de Densidade do Biodiesel.....13

2.3.1 Importância dos Dados de Densidade.....13

2.3.2 Dados Experimentais de Densidade.....14

2.3.3 Previsão de Dados de Densidade em Função da Temperatura.....15

CAPÍTULO 3: METODOLOGIA E RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....19

3.1 Amostras.....19

3.2 Análises de Composição.....19

3.2.1 Composição de Ésteres e Cálculo da Massa Molar.....19

3.2.2 Outras Análises de Composição.....22

3.3 Medidas de Densidade.....22

3.3.1 Validação do Equipamento.....23

3.3.2 Dados Experimentais de Densidade das Amostras de Biodiesel.....24

CAPÍTULO 4: PREDIÇÃO DE DENSIDADE.....29

4.1 Representação da Densidade por Regressão Linear.....29

4.2 Predição por Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson.....35

4.2.1 Estimação de Parâmetros por Modelo de Contribuição de Grupos de Joback.....36

4.2.2 Estimação de Parâmetros por Modelo de Contribuição de Grupos de Constantinou e Gani (CG).....41

4.2.3 Estimação de Parâmetros por Minimização de Função Objetivo Utilizando Dados Experimentais de Densidade.....43

4.2.4 Comparação dos Resultados das 6 Primeiras Estratégias.....47

4.3 Previsão da Dendidade por Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV).....57

4.3.1 Comparação dos Resultados das Estratégias 4, 5, 6 e 7.....58

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....73

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....75

APÊNDICE 1.....81

APÊNDICE 2.....95

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Desde 1997 ficou registrada, através do Protocolo de Kyoto, a preocupação mundial com a emissão de gases causadores do efeito estufa, possíveis vilões do aquecimento global. Atualmente, uma grande parte da emissão destes gases, principalmente o dióxido de carbono (CO_2), vem da queima de combustíveis fósseis utilizados em indústrias, nos transportes e na produção agrícola.

A preocupação com o meio ambiente aliada ao aumento dos preços do petróleo e o provável esgotamento das reservas conhecidas deste combustível impulsionou a busca por alternativas renováveis que possam complementar ou substituir completamente o uso dos combustíveis fósseis.

O Brasil utiliza combustíveis produzidos a partir de matéria-prima renovável desde 1970, como é o caso do álcool. Atualmente toda a gasolina comercializada no território nacional contém 25% de álcool. Mas há um outro biocombustível que vem chamando atenção nos últimos anos, o biodiesel (FRANÇA, 2008).

O biodiesel é uma mistura de alquil-ésteres de ácidos graxos, produzidos, principalmente, a partir de uma reação de transesterificação catalítica de óleos vegetais com alcoóis de cadeia curta. Este biocombustível tem se tornado uma alternativa interessante para os motores diesel, por possuir propriedades similares ao óleo diesel mineral, podendo, inclusive, substituí-lo com poucas ou nenhuma modificação do motor (MACHADO et al., 2006).

Este biocombustível pode ser produzido a partir de qualquer fonte de ácidos graxos, inclusive resíduos graxos aparecem como matéria-prima. Nesse sentido, podem ser citados os óleos de frituras, as borras de refinação, a matéria graxa dos esgotos, óleos, gorduras vegetais ou animais, etc (FRANÇA, 2008).

A utilização do biodiesel já é uma realidade mundial. No Brasil, desde 1º de Janeiro de 2010 todo o diesel comercializado deve conter 5% de biodiesel em sua composição. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo. Em 2008, sua produção anual atingiu 1,2 bilhões de litros e em janeiro de 2009, a capacidade instalada para produção chegou a 3,7 bilhões de litros (ANP, 2010).

É essencial conhecer propriedades físicas, químicas e termodinâmicas do biodiesel para que este venha a substituir o diesel mineral de forma eficiente. Algumas destas propriedades são difíceis de medir e encontrar na literatura. A

densidade do combustível, por exemplo, deve ser conhecida pois afeta diretamente a performance do motor e a emissão de gases, pois um combustível de alta densidade pode gerar fumaça negra e grande liberação de material particulado (ALPTEKIN e CANAKCI, 2008; NISHEETH et al., 1995).

Dados de densidade em função da temperatura são úteis para a construção de modelos termodinâmicos que possam predizer diversas propriedades termodinâmicas, inclusive a própria densidade ou até mesmo o equilíbrio álcool+biodiesel+glicerol, necessário para o projeto e otimização de reatores de transesterificação e de separadores para purificação do combustível.

No capítulo 2 são reportados os dados de densidade em função da temperatura encontrados na literatura. Não existe registro destes dados para biodiesel metílico de algodão, coco, gordura de frango, mamona e sebo bovino.

Somente um trabalho foi encontrado na literatura utilizando dados de densidade em função da temperatura para prever a densidade do biodiesel por modelo termodinâmico (HUBER et al., 2009). Alguns trabalhos tentam prever a densidade do biodiesel utilizando contribuição de grupo para estimar as propriedades críticas de cada éster que compõe o biodiesel e com regra de mistura estimam as propriedades críticas do biodiesel para predizer a densidade por equação de Rackett modificada por Spencer e Danner (Baroutian et al., 2008a; Baroutian et al., 2008d; Veny et al., 2009).

Muitos trabalhos encontraram apenas correlação linear da densidade do biodiesel com a temperatura, observando que com o aumento da temperatura há um decréscimo da densidade com inclinação constante para biodiesel de diferentes origens (Tat e Gerpen, 2000; Tate et al., 2006; Alptekin e Canakci, 2008; Benjumea et al., 2008; Baroutian et al., 2008b; Veny et al., 2009).

Neste contexto, os objetivos deste trabalho são:

1) Obter dados experimentais de densidade de biodiesel metílico de diferentes matérias-primas (algodão, coco, dendê, gordura de frango, mamona, sebo bovino e soja) e de biodiesel etílico de soja em função da temperatura;
2) Construir modelo linear da densidade das diferentes amostras de biodiesel com a temperatura;

3) Prever a densidade do biodiesel através das equações de estado cúbica de Peng-Robinson e Peng-Robinson-Stryjek-Vera, obtendo as constantes críticas do biodiesel por diferentes estratégias.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do panorama geral do biodiesel no Brasil e no mundo, das matérias-primas tradicionalmente empregadas e as alternativas para produzir este combustível. A revisão bibliográfica também aborda os principais modelos termodinâmicos utilizados na literatura para prever propriedades do biodiesel e ainda detalha as principais formas de predição da densidade deste líquido em função da temperatura.

2.1 Biodiesel: Uma visão geral

O petróleo, hoje é vital para o funcionamento industrial, para a agricultura e para o transporte de uma forma geral, ou seja, é uma fonte de combustível essencial para a vida dos seres humanos (SHAHID e JAMAL, 2008). O possível esgotamento das reservas de petróleo, acoplado aos seus altos custos e a grande emissão de poluentes resultantes de sua utilização, tornam a busca por combustíveis alternativos e, principalmente renováveis cada vez mais atrativa (DERMIBAS, 2009).

O uso de óleos vegetais em motores a diesel já havia sido testado por seu inventor, Rudolph Diesel, sem muito sucesso. Possivelmente, devido à alta viscosidade dos óleos. A reação de transesterificação destes óleos com álcool vem como solução para baixar a viscosidade do produto final, dando origem a uma mistura de ésteres, denominada de biodiesel (FROEHNER, et al., 2007 e SHAHID e JAMAL, 2008).

Desde 1985, uma mistura de ésteres metílicos proveniente de óleos vegetais vem sendo produzida na Áustria para uso em substituição ao diesel proveniente de combustíveis fósseis (MITTELBACH, 1996). O biodiesel vem ganhando espaço como substituinte do diesel pela sua menor emissão de poluentes (compostos sulfurados e nitrogenados) e também por ser proveniente de qualquer matéria-prima que tenha óleo ou gordura em sua composição (BASHA et al., 2009).

2.1.1 O Biodiesel no Mundo

No início dos anos 90, o processo de industrialização do biodiesel foi iniciado na Europa, sendo a mesma o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel

em grande escala. As refinarias de petróleo da Europa têm buscado a diminuição do enxofre do óleo diesel, uma solução promissora é a adição do biodiesel, formando um novo combustível, denominados por alguns distribuidores europeus de “Super Diesel” (LIMA, 2004).

O Programa Americano de Biodiesel é baseado em pequenos produtores. A grande motivação americana para o uso do biodiesel em mistura ao diesel proveniente do petróleo é também de cunho ambiental assim como na Europa (LIMA, 2004).

Outros países como Argentina, Austrália, Canadá, Filipinas, Japão, Índia, Malásia e Taiwan têm feito significativos esforços para o desenvolvimento de suas indústrias de biodiesel. Entretanto, os países da União Européia e os Estados Unidos são os maiores produtores e usuários de biodiesel do mundo (LIMA, 2007).

2.1.2 O Biodiesel no Brasil

Desde a década de 20, o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) já estudava combustíveis alternativos e renováveis. Na década de 70, a Universidade Federal do Ceará apresentou a primeira patente de um novo combustível originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes ao do diesel convencional, o biodiesel. Com o envolvimento de outras instituições de pesquisa como a Petrobras e o Ministério da Aeronáutica, foi criado o PRODIESEL em 1980. Em 1983, motivado pela alta dos preços do Petróleo, o Governo Federal criou o Programa de Óleos Vegetais (OVEG), que foi responsável por testar o uso de biodiesel puro e misturas de biodiesel e diesel de diferentes proporções em veículos de motores a diesel. Embora a viabilidade técnica tenha sido comprovada, os altos custos de produção do biodiesel fizeram o Brasil abandonar sua produção por um tempo (LIMA, 2004).

Em 13 de janeiro de 2005, a Lei nº 11097 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível) assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX) (ANP, 2010).

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2008, de 1,2 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2009, para 3,7 bilhões de litros (ANP, 2010).

2.1.2.1 A Expansão do Biodiesel no Brasil

O óleo diesel comercializado nos postos de combustível contém 5% de biodiesel, desde 1º de janeiro de 2010. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel (ANP, 2010).

Este aumento para 5% de biodiesel no diesel estava previsto para o ano de 2013 (POUSA et al., 2007) e foi antecipado para 2010. Isto mostra a força com que o biodiesel vem se expandindo no Brasil.

A Figura 2.1 mostra a intensificação da produção de biodiesel puro no Brasil, principalmente dos anos de 2007 para 2008. Este aumento se deve provavelmente ao fato de em 2008, a mistura do biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória.

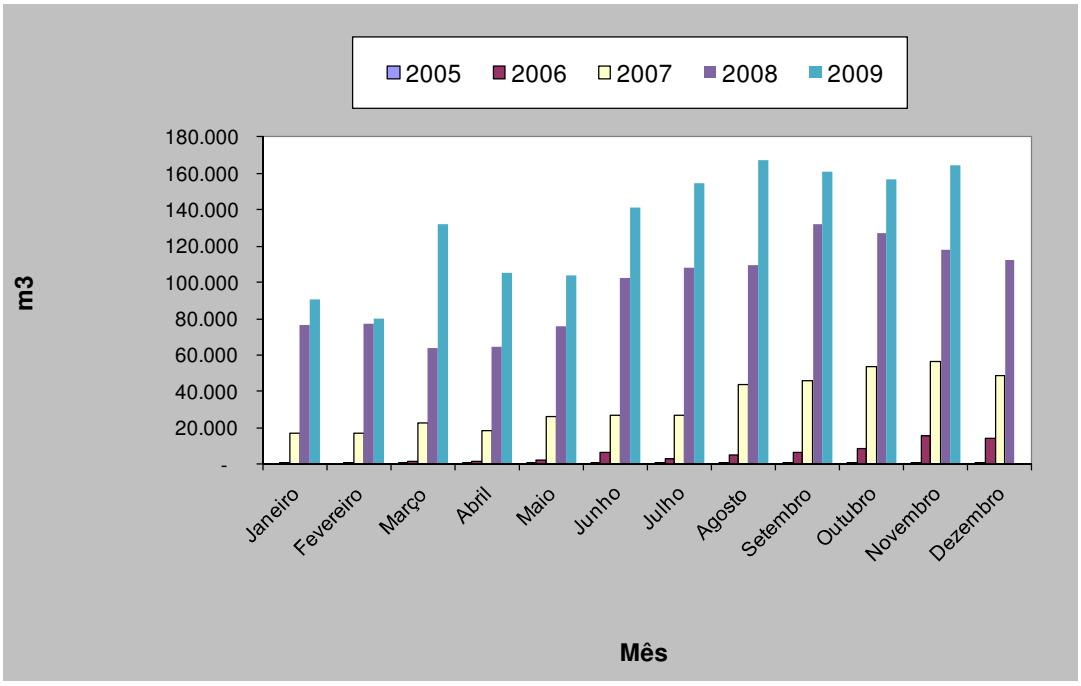


Figura 2.1 Produção de Biodiesel (B100) no Brasil

FONTE: ANP, 2010

Em 18 de Setembro de 2009, a ANP através da Autorização ANP nº 438 permitiu que a Federação das Empresas de Transporte de Passageiros do Estado do Rio de Janeiro (FETRANSPOR) realizasse uso específico de Diesel B20, constituído por 80% de óleo diesel e 20% de biodiesel, em proporção volumétrica,

no município do Rio de Janeiro, em 15 ônibus urbanos de frota cativa de empresas regulares do transporte municipal.

Esta autorização tornou o Rio de Janeiro pioneiro na expansão do biodiesel no Brasil.

2.1.3 Os Desafios do Biodiesel

Para que o biodiesel para ser utilizado como combustível substituinte do óleo diesel é preciso transpor uma série de desafios.

O primeiro deles é quanto à manutenção dos motores desenvolvidos até hoje para serem utilizados com diesel mineral. Shahid e Jamal (2008) fizeram uma revisão sobre o uso do biodiesel em motores a diesel baseada nos resultados de pesquisadores e produtores, publicados entre 1990 e 2005. Os resultados mostraram que, quando testado por um longo período, misturas com mais de 20% do biocombustível (>B20) causaram problemas de manutenção e, em alguns casos, danos aos motores. Porém, as propriedades lubrificantes do biodiesel são melhores do que as do diesel e resultam no aumento da vida útil do motor (FRANÇA, 2008).

Outro grande problema é a tecnologia que hoje é difundida para a produção de biodiesel. A rota desenvolvida usa metanol e óleos vegetais como matéria-prima da reação de transesterificação (SARAF e THOMAS, 2007; COSTA NETO, et al., 2000). Muitos destes óleos são utilizados como alimentos, desencadeando um problema social grave, através do questionamento populacional em relação à utilização de alimentos para produzir energia (PEZZO e AMARAL, 2007).

A maior parte do metanol produzido hoje no mundo é proveniente do gás de síntese, proveniente do gás natural (RAHIMPOUR e LOTFINEJAD, 2008). Disto surge um dilema, se o objetivo são substituintes para combustíveis fósseis, como podemos utilizar gás natural para produzi-los?

Esta discussão vai ainda além das matérias-primas, precisamos conseguir também destino para toda a glicerina que é originada na produção do biodiesel, do contrário, sua produção torna-se insustentável.

Não que este prolema não tenha solução, existem toneladas e toneladas de rejeito de biomassa ricos em óleos e gorduras e óleos provenientes de frituras que podem ser utilizados para produção do biodiesel, sem que possa haver

questionamento da população, entretanto barreiras tecnológicas ainda devem ser quebradas.

E quanto ao metanol, deve ser abandonado e substituído pelo etanol, que já é uma matéria-prima independente do petróleo. Para utilizar o metanol é necessário que se encontre uma forma alternativa economicamente viável e produtiva para sintetizá-lo. Em suma, a solução para estes problemas está no desenvolvimento de novas tecnologias.

2.1.4 As Matérias-Primas do Biodiesel

2.1.4.1 Matérias-Primas Tradicionais

As fontes tradicionais de produção de biodiesel são os óleos vegetais e a gordura animal. Shahid e Jamal (2008) reportam o uso de óleo de girassol, óleo de algodão, óleo de soja, óleo de palma, óleo de amendoim e óleo de canola para síntese de biodiesel. Os autores apontam o biodiesel de palma e de canola como os mais sustentáveis na substituição do diesel convencional. Conceição e et al. (2007) reportam o uso de óleo de mamona como precursor para o biodiesel, justificando seu uso devido aos baixos custos da mamona em relação a outras fontes vegetais.

Segundo Pousa e et al. (2007), o Brasil, devido à sua ampla biodiversidade, tem diferentes fontes vegetais promissoras para produção de biodiesel, incluindo soja, mamona, algodão, palma e girassol. O Brasil é o segundo maior produtor de soja do mundo e a indústria de processamento deste grão é bastante desenvolvida, tornando esta a matéria-prima em destaque no desenvolvimento de combustíveis provenientes de óleos vegetais. Cabe destacar também as culturas de mamona e palma nas terras semi-áridas das regiões nordestinas brasileiras (FRANÇA, 2008).

As gorduras animais apresentam uma fonte de biomassa que já está sendo bastante utilizada para produção de biodiesel. Este material é caracterizado como resíduo industrial e pode ser aproveitado para a produção de energia (KUMAR et al., 2006).

Moraes (2008) estudou a utilização de biodiesel proveniente de sebo animal em motores a diesel. O autor afirma que este tipo de biodiesel vem sendo utilizado apenas em formulações com o diesel convencional, devido à sua alta viscosidade e por ainda não existirem limites padrões especificados para o biodiesel de origem

animal. O trabalho reportou conversões de até 95% de ésteres metílicos, dando origem a um biodiesel mais estável que os de origem vegetal em relação à oxidação. Entretanto, os ensaios realizados em motores de geração de energia com o biodiesel de origem animal puro e em formulações com o diesel mineral mostraram um consumo específico um pouco maior em relação à utilização de diesel puro.

No Boletim Mensal de Biodiesel – SRP publicado pela ANP em 05/01/2010 (ANP, 2010) são apresentadas 63 plantas brasileiras de biodiesel autorizadas para operação. A maioria delas usa a rota metílica para produção do combustível, mas muitas já usam o etanol como álcool reagente. O destaque das matérias-primas utilizadas são os óleos vegetais, principalmente, de soja, mamona, palma, algodão e pinhão manso. Cabe ressaltar também que muitas plantas já utilizam sebo bovino para sintetizar biodiesel no Brasil. A Figura 2.2 mostra o perfil de distribuição das matérias-primas oleaginosas utilizadas para produzir biodiesel no Brasil em Novembro de 2009.

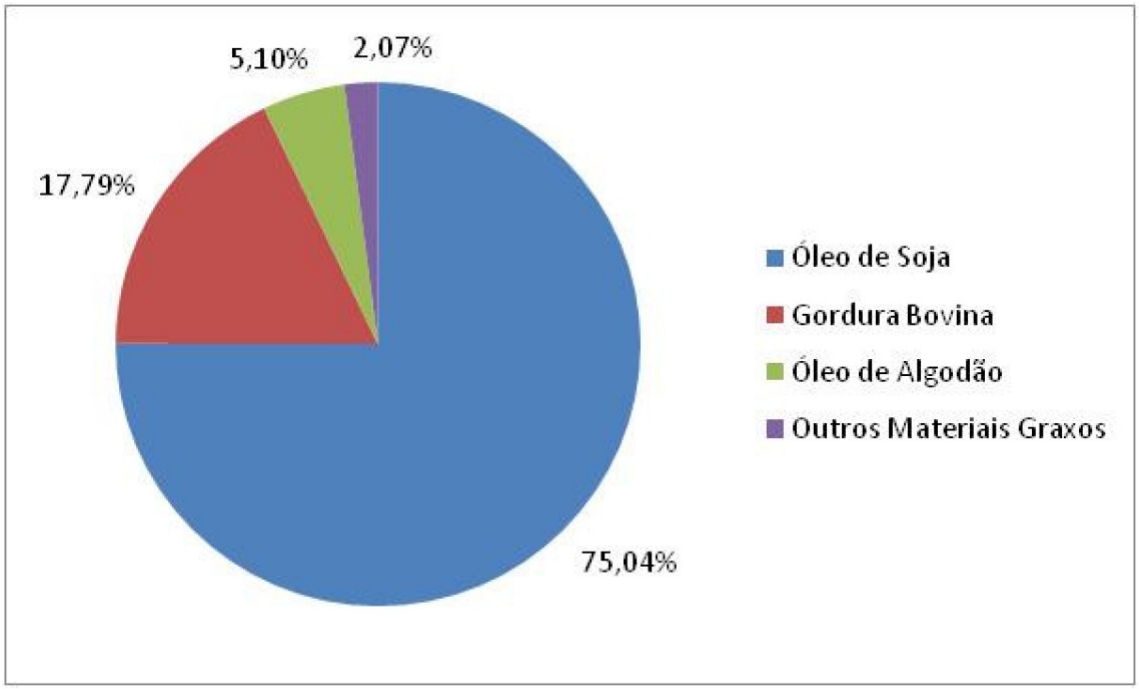
2.1.4.2 Matérias-Primas Alternativas

2.1.4.2.1 Óleos Usados de Fritura

A enorme quantidade de óleo de fritura produzido no mundo hoje gera um enorme problema na disposição final. Este resíduo dificulta a operação das plantas de tratamento de água, visto que é um contaminante para o tratamento secundário e terciário. Em muitos casos é incorporado na ração animal, causando sérios problemas à saúde humana (FELIZARDO et al., 2006).

O óleo de fritura usado vem sendo considerado por diversos autores como promissor na produção de biodiesel (ZAHER et al., 2003; FELIZARDO et al., 2006; TSAI et al., 2007).

Zaher e et al. (2003) concluíram que o óleo de frituras tratado termicamente (craqueados) pode ser utilizado em motores a diesel, sendo a maior vantagem, a ausência de enxofre na composição deste combustível, resultando numa menor corrosão do motor e uma menor poluição do ambiente.



Mês de referência: Novembro/2009

Figura 2.2 Matérias-Primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil

FONTE: ANP, 2010

Felizardo e et al. (2006) estudaram a produção de biodiesel a partir de óleo de fritura usado. O óleo coletado de cantinas escolares e restaurantes sofreu um pré-tratamento simples de secagem com sulfato de magnésio e posterior filtração a vácuo para remoção de partículas em suspensão e cristais de sulfato. O óleo em seguida foi submetido à transesterificação, utilizando-se metanol como álcool reagente. Os autores utilizaram hidróxido de sódio como catalisador, obtendo conversões de metil ésteres de 80-92,7% e pureza de 70-99,3%.

2.1.4.2.2 Biomassa

Os microorganismos já são considerados na produção de biodiesel como matéria-prima alternativa. Primeiramente, porque não são necessários grandes espaços de terra para plantio, e também porque não são utilizados como alimento, não comprometendo a produção alimentícia (HUANG et al., 2010).

Microorganismos que acumulam mais de 20-25% de lipídios são normalmente denominados de espécies oleaginosas (RATLEDGE, 1991). Na maioria dos casos, o óleo existente nestes microorganismos está na forma de triglicerídeo, que também é o principal constituinte dos óleos vegetais e das gorduras animais. Por isso, o lipídio

dos microorganismos é matéria-prima promissora para a produção de biodiesel, utilizando os meios tradicionais da indústria para produção de ésteres (VICENTE et al., 2009).

Vicente e et al. (2009) utilizaram lipídios do fungo M. *circinelloides* como matéria-prima para a produção de biodiesel. Os autores consideraram a utilização destes microorganismos sustentável para a síntese dos ésteres. Foram realizadas duas estratégias para as reações de transesterificação e esterificação catalisadas por ácido: uma com a extração do lipídio previamente; e outra utilizando a biomassa microbiana diretamente como matéria-prima. A segunda estratégia mostrou-se uma melhor alternativa pelos maiores rendimentos e pureza dos ésteres formados.

As microalgas são microorganismos que se destacam na produção de biodiesel em relação às outras culturas, pois podem acumular de 20 a 50% de óleo em sua composição (CHISTI, 2007).

Chisti (2007) afirma que o biodiesel de microalgas é tecnicamente viável e que a microalga é um recurso renovável potencialmente capaz de substituir completamente os combustíveis derivados de petróleo. Entretanto, o autor reconhece que a produção de biodiesel por este meio requer inúmeras melhorias, mas que estas parecem contornáveis. O principal desafio destacado pelo autor são as algas que devem ser melhoradas através da engenharia genética e metabólica.

2.2 Modelos Termodinâmicos Utilizados para Prever Propriedades do Biodiesel

Para que o biodiesel possa substituir o diesel mineral, é necessário que seja produzido em larga escala. Para isso são necessárias informações de propriedades termodinâmicas. Existe grande dificuldade em medir estas propriedades para o biodiesel, por isso torna-se preciso o desenvolvimento de modelos que predizem estas propriedades. (HUBER, et al., 2009).

Prever o equilíbrio de fases do sistema ternário biodiesel+glicerol+álcool reagente é essencial para projetar e otimizar condições de reatores de transesterificação e unidades de separação quando se desejam altas taxas de reação, rendimento e seletividade. (HEGEL et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2009; SHIMOYAMA et al., 2009). Para prever equilíbrio de fases com precisão, é necessário conhecer o comportamento PVT (Pressão-Volume-Temperatura) do fluido e para isto são necessários modelos termodinâmicos.

Ferreira e et al. (2004) estudaram modelo de contribuição de grupos associado à equação de estado para representar o equilíbrio de fases em misturas contendo ácidos, ésteres e cetonas com água e álcool e compostos inertes. Os autores encontraram bons resultados para representar propriedades de componentes puros e equilíbrio de fases de misturas de ácidos carboxílicos, álcool e água a baixas e altas pressões.

Pena e et al. (2006) realizaram uma pesquisa bibliográfica de dados de equilíbrio de fases de reagentes e produtos de reações enzimáticas com dióxido de carbono a altas pressões, com ênfase nas reações de transesterificação de óleos vegetais e para avaliar a capacidade de correlação destes dados empregando equações de estado. Foi utilizada a equação de estado cúbica de Peng-Robinson com as regras de mistura de *Van der Waals* com dois parâmetros de interação binária, para descrever o equilíbrio de fases desses sistemas utilizando pacotes computacionais em interface para *Windows.* A equação de Peng-Robinson representou com precisão os sistemas estudados.

Oliveira e et al. (2009) utilizaram a equação de estado CPA (Cubic-Puls-Association), equação desenvolvida por Soave-Redlich–Kwong (SRK) em associação com um termo proposto por Wertheim, para prever equilíbrios contendo a molécula do glicerol. Foi encontrada uma boa previsão dos dados de equlíbrio líquido-vapor, com desvios inferiores a 1% para a temperatura de ponto de bolha. Este estudo foi estendido para sistemas ternários contendo metanol+glicerol+oleato de metila (principal constituinte do biodiesel de soja). Foram encontrados bons resultados na previsão do equilíbrio líquido-líquido, através da otimização dos parâmetros de interação binária.

Shimoyama e et al. (2009) utilizaram a equação de Peng-Robinson-Stryjet-Vera (PRSV) para prever o equilíbrio líquido-vapor de sistemas glicerol+etanol e glicerol+metanol, utilizando regra de mistura convencional (quadrática) e regra de mistura proposta por PRASOG. A equação de PRSV representou bem as composições da fase líquida quando foi utilizada regra de mistura quadrática, porém os melhores resultados para a fase vapor foi utilizando a regra de mistura proposta por PRASOG.

Cheng e et al. (2009) utilizaram o modelo de UNIQUAC para representar o equilíbrio de fase líquido-líquido do sistema metanol+triglicerídeo+oleato de metila

nas temperaturas de 293, 313 e 333K a pressão atmosférica. O modelo originou resultados consistentes com os resultados experimentais medidos.

Huber e et al. (2009) propuseram uma equação de estado do tipo Helmholtz para modelar as propriedades termodinâmicas do biodiesel com dados experimentais de mistura de cinco ésteres metílicos que compõem o biodiesel de soja (palmitato de metila, oleato de metila, estearato de metila, linoleato de metila e linolenato de metila). Os dados de densidade, velocidade do som e temperatura de ebulição a 83 kPa foram comparados com as propriedades obtidas pelo modelo. Os autores afirmam que o modelo pode representar as propriedades termodinâmicas de qualquer biodiesel que possa ter a composição expressa nos ésteres citados anteriormente. Os desvios apresentados pelos autores são de 0,6% para a previsão da densidade, 0,4% para a velocidade do som e temperatura de ebulição.

Para prever a solubilidade da água em diferentes ésteres metílicos, Oliveira e et al. (2008) utilizaram a equação de estado CPA. Segundo os autores os desvios médios para prever a solubilidade da água nos éteres foram menores que 7%, enquanto para prever no biodiesel, utilizando regra de mistura dos ésteres (biodiesel como pseudo-componente), os desvios foram de aproximadamente 16%.

Ndiaye e et al. (2006) estudaram o comportamento do óleo de soja e do óleo de mamona e seus ésteres etílicos em equilíbrio com dióxido de carbono a altas pressões. Os autores empregaram as equações de Peng-Robinson (PR) e de SAFT (*Statistical Asssociating Fluid Theory*) para tentar representar dados experimentais. Para os ésteres de ácido graxo (componentes do biodiesel) tanto a equação de PR quanto a de SAFT representaram bem os dados experimentais, enquanto para os óleos a equação de SAFT foi melhor.

2.3 Previsão de Densidade do Biodiesel

2.3.1 Importância dos Dados de Densidade

Dados de densidade ou massa específica são importantes para inúmeras unidades de engenharia química. Nas indústrias oleoquímicas, dados de densidade de lipídios e seus ácidos graxos são usados para projetar reatores para a separação ou conversão dos mesmos em seus derivados. Os dados também são utilizados em unidades de destilação de separação, para projetar tanques de estocagem e no

processo de transporte em tubulações. A densidade do biodiesel como função da temperatura é necessária para modelar processos de combustão entre outras aplicações. (BAROUTIAN et al., 2008 (a, b, c e d); VENY et al., 2009).

É essencial conhecer a densidade de um combustível, pois é uma propriedade que afeta diretamente as características de desempenho do motor. Diversas destas características de performance como número de cetano e calor de combustão estão intimamente relacionadas à densidade. (ALPTEKIN e CANAKCI, 2008). Os sistemas de injeção de diesel medem o combustível em volume. Então, se houver grande variação na densidade, a potência do motor ficará comprometida, devido a diferenças na massa de combustível injetado (BAHADUR et al., 1995).

A densidade do combustível, de uma maneira geral, influencia a partida e pressão da injeção, além da pulverização do combustível, de modo a interferir no desempenho do motor de combustão e na emissão de gases, pois altas densidades podem gerar fumaça negra e emissão excessiva de material particulado (BAHADUR et al., 1995).

2.3.2 Dados Experimentais de Densidade

Goodrum e Eictman (1996) mediram a densidade entre outras propriedades de diferentes triglicerídeos em função da temperatura para tentar ajudar no desenvolvimento de modelos para o biodiesel. Os autores encontraram um comportamento linear da densidade, decrescendo com o aumento da temperatura para todos os triglicerídeos testados.

Tat e Gerpen (2000) mediram a densidade do biodiesel de soja puro e em mistura com o diesel convencional variando-se a temperatura de 0 a 100ºC. Os autores propuseram uma correlação para prever a densidade da mistura em função da quantidade de biodiesel presente.

Tate e et al. (2006) mediram a densidade de biodiesel metílico de canola e soja e biodiesel etílico de gordura de peixe. As medidas foram obtidas em um aparato denominado pelos autores de *capacitance type densitometer* variando-se a temperatura de 20 a 300ºC.

Alptekin e Canakci (2008) mediram a densidade de misturas de dois tipos diferentes de diesel com seis diferentes origens de biodiesel (girassol, canola, soja, algodão, milho e rejeitos de óleo de palma). Foram preparadas 6 misturas em

diferentes concentrações volumétricas de diesel e biodiesel (B2, B5, B10, B20, B50 e B75) e a densidade de cada amostra foi medida em densímetro digital Anton Paar (DMA 35N) a 15ºC. Os autores puderam concluir que a densidade das misturas aumenta linearmente com o aumento da quantidade de biodiesel na composição.

Medidas de densidade foram obtidas por Demirbas (2008) para 36 diferentes óleos vegetais. O autor coletou dados da literatura de densidade de 7 diferentes tipos de biodiesel (girassol, soja, dendê, amendoim, algodão, babaçu e sebo) a aproximadamente 38ºC. O objetivo do autor foi provar que o processo de transesterificação diminui significativamente a densidade dos óleos, tornando-os mais próximos do diesel convencional.

Benjumea e et al. (2008) mediram a densidade de diesel puro, de misturas B5, B20 e do biodiesel de dendê puro segundo a ASTM 287, variando-se a temperatura de 15 a 100ºC.

Foram realizadas medidas de densidade em densímetro digital Anton Paar (DMA 5000) nas temperaturas de 0ºC a 90ºC em intervalos de 5ºC de diesel comercial, mistura 20% em volume de biodiesel de canola + 80% de diesel comercial e biodiesel de canola puro a pressão atmosférica por Dzida e Prusakiewicz (2008).

Veny e et al. (2009) coletaram dados de densidade em função da temperatura dos ésteres metílicos provenientes do óleo de pinhão manso de 15 a 90ºC, fazendo intervalos de 1ºC por medida. As medidas foram realizadas em densímetro digital (DMA 4500) com incerteza da ordem de 10^{-5} g/cm^3 para a densidade e 0,01ºC para a temperatura.

Huber e et al. (2009) fizeram medidas de densidade de duas amostras de biodiesel comercial oriundos do óleo de soja. As medidas foram obtidas de 5 a 60ºC com intervalos de 5ºC em um densímetro digital.

Baroutian e et al. (2008d) realizaram medidas de densidade em densímetro digital da Marca Anton Paar (DMA 4500) de biodiesel etílico de dendê, soja, canola, milho e arroz, variando a temperatura de 15 a 90ºC.

2.3.3 Previsão de Dados de Densidade em Função da Temperatura

Goodrum e Eritcman (1996) já haviam encontrado correlação linear entre a densidade de triglicerídeos e a temperatura, utilizando regra de mistura para encontrar a densidade de óleos compostos pelos mesmos. Os coeficientes de

correlação foram próximos da unidade para os parâmetros encontrados para os triglicerídeos e os autores afirmaram sucesso na tentativa de prever a densidade dos óleos por regra de mistura.

Tat e Gerpen (2000) relacionaram a densidade do biodiesel comercial de soja e de suas misturas com o diesel convencional com a temperatura através de um modelo linear. Os autores encontraram uma taxa de decaimento da densidade com o aumento da temperatura aproximadamente constante e um coeficiente de correlação maior que 0,99 para todos os casos.

Tate e et al. (2006) tentaram estimar a densidade do biodiesel metílico de três diferentes matérias-primas: canola, soja e óleo de peixe, nas temperaturas de 20 a 300ºC. Os autores encontraram correlação linear entre as duas variáveis e a inclinação de decaimento da densidade com o aumento da temperatura foi praticamente constante (1,23 kg/m^{3}ºC) para as três amostras de biodiesel estudadas. O coeficiente de correlação foi próximo da unidade para todos os casos e os erros percentuais não foram reportados.

Benjumea e et al. (2008) construíram um modelo linear da densidade do biodiesel de dendê metílico e de sua mistura com o diesel convencional (B5 e B20), além do diesel convencional puro. Os autores encontraram uma relação inversamente proporcional entre a densidade e a temperatura com coeficiente de correlação linear próximo da unidade em todos os casos.

Alptekin e Canakci (2008) encontraram uma correlação linear para prever a densidade do biodiesel metílico de diferentes fontes (girassol, canola, soja e algodão) e de misturas do biodiesel com o diesel convencional (B2, B5, B10, B20, B50 e B75) em função da temperatura. Os erros foram menores que 0,5% para todos os casos.

Baroutian e et al. (2008a) tentaram prever a densidade do biodiesel de dendê metílico de duas diferentes formas. Primeiro utilizaram o método empírico de Janarthanan, que representa a densidade de cada éster que compõe o biodiesel em função da temperatura por uma reta, onde os coeficientes foram determinados por Janarthanan (CLEMENTS, 1996) e são reportados pelos autores. Neste método a densidade do biodiesel pode ser representada pela equação 2.1.

$$\rho_m = \sum x_i(a_i T + b_i) \quad (2.1)$$

Onde ρ_m - Densidade do biodiesel em g/cm^3;

x_i - Composição molar do éster i no biodiesel que se determina a densidade;

a_i e b_i - Coeficientes do éster i, determinados por Janarthanan;

T - Temperatura em ºC.

A segunda forma foi baseada no método de Spencer e Danner (SPENCER e DANNER, 1972), as propriedades críticas dos ésteres que compõem o biodiesel são determinadas por método de contribuição de grupo. Para estimar as temperaturas e as pressões críticas foi usado o método de Ambrose e para estimar o volume crítico foi utilizado o método de Joback. Para estimar o fator acêntrico foram utilizadas as equações 4.9 a 4.11 que serão detalhadas no capítulo 4. Foi utilizada regra de mistura de Lee-Kesler (descrita no capítulo 4) para encontrar as propriedades críticas e o fator acêntrico do biodiesel. Os parâmetros de interação binária utilizados para calcular a temperatura crítica foram considerados iguais à unidade por falta de dados da literatura. Enfim, para prever a densidade foi utilizada a equação de Rackett modificada por Spencer e Danner (SPENCER e DANNER, 1972) e os resultados foram confrontados com os dados experimentais de densidade.

Os autores afirmaram que os dois métodos deram bons resultados, dando destaque ao segundo, onde os desvios percentuais médios foram menores que 0,03% para o biodiesel de dendê metílico.

Cabe ressaltar que para calcular as temperaturas críticas de cada éster são necessárias as temperaturas normais de ebulição e os autores não colocaram a fonte destes dados.

Baroutian e et al. (2008b) em outro trabalho tentaram estimar a densidade de diferentes amostras de biodiesel etílico (dendê, canola, milho, soja e arroz) utilizando modelo de redes neurais. Os autores afirmaram que o modelo empírico de redes neurais é capaz de predizer a densidade do biodiesel proveniente de diferentes óleos vegetais (desvios médios percentuais ficaram abaixo de 0,8%).

Baroutian e et al. (2008d) em mais um trabalho estimaram a densidade de amostras de biodiesel etílico (dendê, palma, soja, canola, milho e arroz) pelo método de Spencer e Danner (SPENCER e DANNER, 1972) . Neste no entanto, para estimar todas as propriedades críticas dos ésteres utilizaram método de contribuição de grupo de Joback e indicaram o cálculo da temperatura normal de ebulição por Meissner, descrito em detalhes no trabalho. Da mesma forma que nos outros trabalhos utilizaram as equações 4.9 a 4.11 para estimar o fator acêntrico dos

ésteres, regra de mistura de Lee-Kesler para prever as propriedades críticas e o fator acêntrico do biodiesel e calcularam a densidade pela equação de Rackett modificada por Spencer e Danner (SPENCER e DANNER, 1972). Os desvios percentuais entre os dados experimentais de densidade e os valores preditos pelo modelo de todas as amostras cresceram com a temperatura, sendo menores que 0,35% para todas as amostras.

Neste último trabalho, os autores também correlacionaram empiricamente a densidade com a temperatura, através de um polinômio de segunda ordem. Os resultados não foram melhores que os da correlação linear apresentada nos outros trabalhos.

Veny e et al. (2009) utilizaram exatamente a mesma metodologia empregada por Baroutian e et al. (2008a) para prever a densidade do biodiesel metílico de pinhão manso e do óleo que originou o biodiesel. Os autores afirmaram que os desvios percentuais médios foram menores que 0,03% para o óleo de pinhão manso e menores que 0,04% para o biodiesel de pinhão manso metílico, utilizando método de Spencer e Danner (SPENCER e DANNER, 1972). Novamente os autores não deram a origem da temperatura normal de ebulição dos ésteres.

Huber e et al. (2009) desenvolveram uma equação de estado do tipo Helmholtz para predizer algumas propriedades do biodiesel, dentre elas a densidade. As propriedades críticas dos ésteres que constituem o biodiesel foram estimadas utilizando um procedimento baseado no que os autores chamaram de *quantitative structure-property relationship* (QSPR), detalhado em uma das referências do artigo. Os autores utilizaram um modelo de regra de mistura explícito na energia de Helmholtz para calcular as propriedades termodinâmicas do biodiesel, que pode ser usado em qualquer equação de estado. As densidades foram estimadas com erro inferior a 0,6%, maior que a incerteza experimental de 0,1%, entretanto considerado pelos autores um erro aceitável para afirmar que o modelo reproduz bem a densidade do biodiesel. Os autores afirmam ainda que este modelo pode ser aplicado para qualquer biodiesel que possa ser decomposto nos ésteres estudados no trabalho (palmitato de metila, estereato de metila, oleato de metila, linoleato de metila e linolenato de metila).

CAPÍTULO 3: METODOLOGIA E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentadas as amostras de biodiesel utilizadas no trabalho assim como as metodologias experimentais empregadas para medir sua densidade, a composição de ésteres, o teor de di e triglicerídeos e de glicerol livre, e a glicerina total. Os resultados experimentais também são reportados neste capítulo, expressos na forma de gráficos e tabelas.

3.1 Amostras

As amostras de biodiesel de diferentes matérias-primas foram fornecidas pelo Instituto Nacionais de Mudanças Globais (IVIG), localizado na COPPE/UFRJ e pelo Laboratório de Tecnologia Verdes (GreenTec), localizado na Escola de Química da UFRJ.

Tabela 3.1 Amostras de biodiesel de diferentes matérias-primas.

Biodiesel	Fonte
Biodiesel de Algodão Metílico (Algodão M)	IVIG
Biodiesel de Coco Metílico (Coco M)	IVIG
Biodiesel de Dendê Metílico (Dendê M)	GreenTec
Biodiesel de Gordura de Frango Metílico (Frango M)	IVIG
Biodiesel de Mamona Metílico (Mamona M)	IVIG
Biodiesel de Sebo Bovino Metílico (Bovino M)	IVIG
Biodiesel de Soja Etílico (Soja E)	IVIG
Biodiesel de Soja Metílico (Soja M)	GreenTec

As amostras denominadas metílicas na Tabela 3.1, como o nome já diz, são provenientes da rota metílica e a denominada etílica tem como precursor de síntese o álcool etílico.

3.2 Análises de Composição

3.2.1 Composição de Ésteres e Cálculo da Massa Molar

A composição de ésteres de cada amostra de biodiesel foi realizada por cromatografia gasosa (GC) pelo laboratório GreenTec segundo a norma EM 14103. Os resultados são apresentados na Tabela 3.2.

Através da composição mássica foi possível calcular a massa molar média de cada amostra de biodiesel pela média ponderada da massa molar dos ésteres, pela equação 3.1.

$$MM_{biodiesel} = \sum_{i=1}^{15} x_i MM_i \quad (3.1)$$

Onde: x_i – fração mássica do éster i

MM_i – massa molar do éster i

As massas molares dos ésteres (Tabela 3.3) foram calculadas seguindo a fórmula molecular de cada composto, encontrada no site da *National Center for Biotechnology Information* (NCBI) . A fórmula molecular do éster gadoleato não foi encontrada, por isso sua massa molar não pôde ser calculada.

Tabela 3.2 Composição mássica de ésteres das amostras de biodiesel.

Éster	Mamona M	Dendê M	Bovino M	Algodão M	Soja M	Frango M	Coco M	Soja E
Laurato	0,0000	0,0120	0,0004	0,0013	0,0006	0,0003	0,6947	0,0002
Mirístato	0,0000	0,0112	0,0158	0,0102	0,1110	0,0067	0,1560	0,0010
Palmitato	0,0154	0,3901	0,1128	0,1095	0,0006	0,2478	0,0577	0,1221
Palmitoleato	0,0034	0,0000	0,2619	0,0994	0,0283	0,0852	0,0404	0,0020
Estearato	0,0092	0,0523	0,1212	0,0692	0,2374	0,0529	0,0159	0,0304
Oleato	0,0461	0,3817	0,1528	0,5627	0,5556	0,4780	0,0325	0,2602
Linoleato	0,0546	0,1413	0,3313	0,1295	0,0553	0,1190	0,0024	0,5235
Linolenato	0,0041	0,0072	0,0024	0,0083	0,0028	0,0045	0,0000	0,0524
Araquidonato	0,0001	0,0024	0,0009	0,0000	0,0017	0,0007	0,0004	0,0030
Gadoleato	0,0045	0,0009	0,0005	0,0038	0,0032	0,0038	0,0000	0,0022
Behenato	0,0000	0,0008	0,0000	0,0045	0,0006	0,0012	0,0000	0,0004
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0015	0,0015	0,0000	0,0000	0,0001
Lignocerato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013	0,0000	0,0000	0,0000
Nervonato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0016
Ricinoléico	0,8625	0,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,0000
Comp. Total	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9991

As massas molares das amostras de biodiesel calculadas neste trabalho foram comparadas com massas molares disponíveis na literatura como pode ser observado na Tabela 3.4. Nos casos em que foram encontradas mais de uma

referência para determinada amostra de biodiesel, foi calculada uma média entre as massas molares.

O desvio mostrado na Tabela 3.4 é o módulo da diferença entre o valor calculado neste trabalho e a média encontrada para as massas molares disponíveis na literatura.

Os desvios encontrados foram pequenos para as amostras de biodiesel proveniente de todas as matérias-primas testadas, sendo maior para o biodiesel de coco, com cerca de 7 g/mol de desvio absoluto e 3% de desvio relativo.

Tabela 3.3 Massa Molar dos Ésteres Metílicos e Etílicos do Biodiesel.

Éster	MM (g/mol) Metílico	MM (g/mol) Etílico
Laurato	216,42	230,61
Mirístato	244,79	261,98
Palmitato	273,16	287,35
Palmitoleato	271,16	285,35
Estearato	301,54	315,72
Oleato	299,54	313,72
Linoleato	297,54	311,72
Linolênato	295,54	309,72
Araquidonato	321,91	336,09
Gadoleato	Não disponível	Não disponível
Behenato	358,28	372,47
Erucato	356,28	370,47
Lignocerato	386,65	400,84
Nervonato	384,65	398,84
Ricinoléico	315,54	329,72

Tabela 3.4 Massa molar das amostras de biodiesel calculada e da literatura.

Biodiesel	MM (g/mol) Calculada	MM (g/mol) Literatura	Desvio (g/mol)	Fonte da Literatura
Algodão M	292,21	288,20	4,01	PORTELA, 2008/ MA e HANNA,1999
Coco M	230,62	237,84	7,22	PORTELA, 2008; MA e HANNA,1999; ARAÚJO *et al.*, 2009
Dendê M	287,26	285,93	1,33	ARAÚJO *et al.*, 2009; BAROUTIAN *et al.*, 2008b; BAROUTIAN et al., 2008a
Frango M	289,00	287,10	1,91	GOMES,2005
Mamona M	311,39	313,62	2,23	PORTELA, 2009

Bovino M	287,66	290,78	3,12	MA e HANNA, 1999; MORAES,2008
Soja M	292,26	294,39	2,13	PORTELA, 2008; MA e HANNA,1999; BAROUTIAN *et al.*, 2008b
Soja E	309,19	308,55	0,64	PORTELA, 2008; MA e HANNA,1999; BAROUTIAN *et al.*, 2008b

3.2.2 Outras Análises de Composição

Foram realizadas por cromatografia gasosa, segundo a norma ASTM D 6584, no laboratório GreenTec análises de glicerol livre, glicerina total, composição de mono, di e triglicerídeo. Os resultados são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Composição diversas amostras de biodiesel.

% Massa	Algodão M	Coco M	Dendê M	Frango M	Mamona M	Bovino M	Soja E	Soja M	ANP
Glicerol Livre	0,0048	0,0000	0,0159	0,0026	0,0092	0,0006	0,0000	0,0000	<0,02
Monoglicerídeo	0,0534	0,0497	0,0602	0,0308	0,0307	0,0560	0,0687	0,2231	anotar
Diglicerídeo	0,0841	0,2657	0,0142	0,0183	0,3215	0,0521	0,0251	0,0698	anotar
Triglicerídeo	0,3007	0,0384	0,0000	0,0207	0,0977	0,0455	0,0000	0,0472	anotar
Glicerina Total	0,0625	0,0564	0,0336	0,0154	0,0752	0,0377	0,0209	0,0731	<0,25

Analisando-se a Tabela 3.5 é possível afirmar que todas as amostras de biodiesel encontram-se dentro da faixa de glicerol livre e glicerina total estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) através da Resolução ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.

3.3 Medidas de Densidade

A densidade das amostras foi determinada através de um densímetro digital da marca Anton Paar, modelo DMA 4500. O densímetro digital (Figura 3.1) é constituído de um tubo de amostra oscilante em forma de U e um sistema para excitação eletrônica, frequência contínua e visor. O analisador fornece medidas precisas da temperatura da amostra durante a medição e controla a temperatura da mesma.

As medidas foram realizadas segundo a norma ASTM D 4052, modificando-se apenas a temperatura, a qual variou de 15ºC a 90ºC em intervalos de 5ºC. As

medidas foram realizadas em triplicata, calculando-se a média e o desvio padrão referente a cada amostra.

Figura 3.1 Densímetro do Laboratório GIPQ EQ/UFRJ

3.3.1 Validação do Equipamento

A fim de avaliar a precisão e reprodutividade das medidas do densímetro, foram realizadas algumas medidas preliminares com substâncias de densidade conhecida. Os resultados podem ser observados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 Densidade de diferentes compostos a 20ºC

Composto	Densidade Relativa Medida	Densidade Relativa Literatura*	Erro	Desvio Padrão
Ácido Acético	1,052	1,051	0,001	0,0004
Álcool Isopropílico	0,786	0,785	0,001	0,0003
Acetona	0,792	0,791	0,001	0,0000

* Fonte: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

Com o equipamento devidamente testado com substâncias de densidade conhecida, mostrando resultados precisos devido aos baixos erros e reprodutíveis devido aos pequenos valores de desvio padrão, foram iniciadas as medidas das amostras de biodiesel.

3.3.2 Dados Experimentais de Densidade das Amostras de Biodiesel

As medidas de densidade das amostras de biodiesel foram realizadas em triplicata com suas respectivas médias e desvios padrões para as 16 temperaturas avaliadas. As médias e os desvios são apresentados nas Tabelas 3.7 a 3.14, onde ρ representa a densidade e T a temperatura. Todas as medidas realizadas são apresentadas no apêndice 2.

Tabela 3.7 Médias dos Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Algodão Metílico

Média		Desvio padrão	
T (ºC)	**ρ (g/cm^3)**	T (ºC)	ρ (g/cm^3)
15,00	**0,89052**	0,01	0,00003
20,01	**0,88686**	0,01	0,00004
25,02	**0,88320**	0,02	0,00003
30,00	**0,87955**	0,00	0,00004
35,01	**0,87589**	0,03	0,00005
40,00	**0,87225**	0,01	0,00005
45,00	**0,86859**	0,02	0,00006
50,01	**0,86494**	0,04	0,00006
55,00	**0,86129**	0,02	0,00005
60,01	**0,85763**	0,02	0,00004
65,00	**0,85398**	0,01	0,00004
70,00	**0,85033**	0,03	0,00005
75,01	**0,84667**	0,01	0,00004
80,01	**0,84300**	0,01	0,00005
85,02	**0,83934**	0,02	0,00005
89,98	**0,83570**	0,01	0,00005

Tabela 3.8 Médias dos Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Coco Metílico

Média		Desvio padrão	
T (ºC)	**ρ (g/cm^3)**	T (ºC)	ρ (g/cm^3)
15,00	**0,88165**	0,01	0,00007
20,02	**0,87777**	0,02	0,00005
25,02	**0,87390**	0,01	0,00007
30,01	**0,87004**	0,01	0,00006
35,01	**0,86618**	0,02	0,00008
40,00	**0,86232**	0,03	0,00009
45,01	**0,85846**	0,01	0,00007
50,01	**0,85459**	0,02	0,00008
55,02	**0,85073**	0,02	0,00009
60,00	**0,84687**	0,03	0,00010
65,01	**0,84301**	0,02	0,00008
70,02	**0,83914**	0,02	0,00010
75,01	**0,83528**	0,01	0,00009
80,03	**0,83139**	0,01	0,00010
85,02	**0,82751**	0,01	0,00010
89,99	**0,82364**	0,01	0,00010

Tabela 3.9 Médias dos Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Dendê Metílico

Média		Desvio padrão	
T (ºC)	**ρ (g/cm^3)**	T (ºC)	ρ (g/cm^3)
15,02	**0,87735**	0,02	0,00003
20,01	**0,87367**	0,02	0,00001
25,01	**0,87000**	0,02	0,00002
30,02	**0,86634**	0,02	0,00001
35,02	**0,86268**	0,01	0,00001
40,00	**0,85904**	0,01	0,00001
45,01	**0,85538**	0,02	0,00002
50,00	**0,85173**	0,01	0,00001
55,01	**0,84809**	0,01	0,00001
60,01	**0,84443**	0,02	0,00001
65,01	**0,84078**	0,02	0,00002
70,01	**0,83713**	0,02	0,00000
75,00	**0,83349**	0,02	0,00002
80,01	**0,82983**	0,01	0,00001
85,00	**0,82618**	0,01	0,00002
89,99	**0,82253**	0,01	0,00001

Tabela 3.10 Médias dos Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Gord. Frango Metílico

Média		Desvio padrão	
T (ºC)	**ρ (g/cm^3)**	T (ºC)	ρ (g/cm^3)
15,01	**0,88018**	0,02	0,00002
20,01	**0,87653**	0,01	0,00003
25,02	**0,87287**	0,01	0,00003
30,01	**0,86800**	0,01	0,00003
35,01	**0,86434**	0,02	0,00002
40,01	**0,86070**	0,03	0,00003
45,01	**0,85705**	0,02	0,00002
50,01	**0,85341**	0,02	0,00005
55,00	**0,84977**	0,03	0,00005
60,01	**0,84612**	0,02	0,00003
65,00	**0,84247**	0,01	0,00003
70,01	**0,83882**	0,02	0,00003
75,02	**0,83517**	0,02	0,00003
80,00	**0,83153**	0,01	0,00003
85,00	**0,82909**	0,00	0,00004
89,98	**0,82545**	0,02	0,00002

Os dados em negrito nas tabelas correspondem às médias encontradas para as medidas de temperatura e densidade e serão utilizadas posteriormente neste trabalho.

A Figura 3.2 mostra a densidade medida experimentalmente em função da temperatura a pressão atmosférica das amostras de biodiesel de diferentes origens.

Tabela 3.11 Médias dos Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Mamona Metílico

Média		Desvio padrão	
T (ºC)	ρ (g/cm^3)	T (ºC)	ρ (g/cm^3)
15,01	**0,92494**	0,02	0,00003
20,00	**0,92132**	0,01	0,00003
25,00	**0,91768**	0,03	0,00002
29,99	**0,91404**	0,02	0,00001
35,02	**0,91037**	0,02	0,00002
40,02	**0,90671**	0,02	0,00002
45,00	**0,90304**	0,01	0,00002
50,00	**0,89936**	0,01	0,00001
55,00	**0,89567**	0,00	0,00001
60,00	**0,89197**	0,00	0,00002
65,00	**0,88826**	0,02	0,00002
70,00	**0,88455**	0,02	0,00002
75,02	**0,88082**	0,02	0,00003
80,01	**0,87710**	0,01	0,00003
85,01	**0,87337**	0,01	0,00003
89,99	**0,86966**	0,01	0,00002

Tabela 3.12 Médias dos Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Sebo Bovino Metílico

Média		Desvio padrão	
T (ºC)	**ρ (g/cm^3)**	T (ºC)	ρ (g/cm^3)
15,00	**0,87392**	0,00	0,00003
20,00	**0,87024**	0,00	0,00002
25,01	**0,86658**	0,02	0,00002
30,02	**0,86291**	0,02	0,00004
35,01	**0,85926**	0,02	0,00002
40,00	**0,85562**	0,01	0,00002
45,00	**0,85198**	0,01	0,00003
50,01	**0,84832**	0,02	0,00001
55,02	**0,84468**	0,02	0,00003
60,00	**0,84105**	0,01	0,00003
65,01	**0,83740**	0,01	0,00003
70,01	**0,83375**	0,01	0,00002
75,00	**0,83011**	0,01	0,00002
80,00	**0,82646**	0,00	0,00002
85,00	**0,82281**	0,00	0,00002
90,00	**0,81915**	0,00	0,00002

Tabela 3.13 Médias dos Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Soja Etílico

Média		Desvio padrão	
T (ºC)	**ρ (g/cm^3)**	T (ºC)	ρ (g/cm^3)
15,01	**0,88051**	0,01	0,00002
20,00	**0,87684**	0,02	0,00005
25,01	**0,87320**	0,02	0,00001
30,00	**0,86956**	0,01	0,00001
35,01	**0,86591**	0,01	0,00002
40,00	**0,86227**	0,01	0,00001
45,01	**0,85864**	0,01	0,00000
50,00	**0,85500**	0,00	0,00001
55,01	**0,85136**	0,01	0,00002
60,03	**0,84771**	0,01	0,00001
65,01	**0,84409**	0,01	0,00002
70,01	**0,84045**	0,01	0,00002
75,01	**0,83683**	0,01	0,00002
79,99	**0,83319**	0,01	0,00001
85,01	**0,82955**	0,01	0,00001
89,99	**0,82592**	0,01	0,00001

Tabela 3.14 Médias dos Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Soja Metílico

Média		Desvio Padrão	
T (ºC)	ρ (g/cm^3)	T (ºC)	ρ (g/cm^3)
14,99	**0,88059**	0,02	0,00004
20,01	**0,87691**	0,01	0,00003
25,00	**0,87327**	0,01	0,00003
30,03	**0,86960**	0,01	0,00003
35,00	**0,86597**	0,00	0,00003
40,01	**0,86233**	0,02	0,00003
45,01	**0,85869**	0,02	0,00004
50,01	**0,85505**	0,01	0,00004
55,01	**0,85141**	0,01	0,00003
60,00	**0,84778**	0,01	0,00003
65,01	**0,84415**	0,01	0,00002
70,00	**0,84052**	0,01	0,00003
75,00	**0,83688**	0,00	0,00003
80,01	**0,83324**	0,02	0,00003
85,01	**0,82960**	0,02	0,00004
89,98	**0,82598**	0,01	0,00003

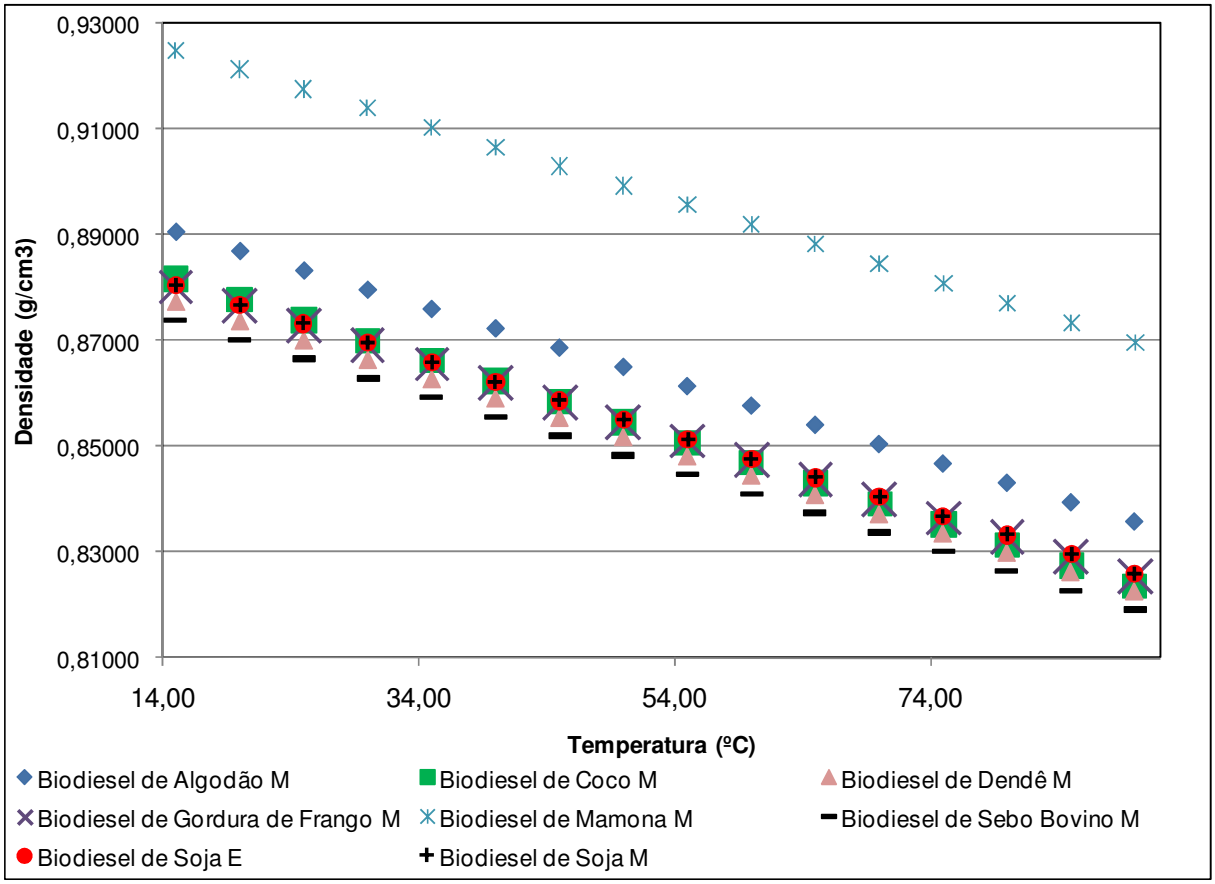


Figura 3.2 Dados experimentais de densidade das amostras de Biodiesel

CAPÍTULO 4: PREDIÇÃO DE DENSIDADE

Neste capítulo são apresentadas as metodologias e os resultados de representação da densidade por um modelo linear e utilizando equação de estado adotando 7 estratégias diferentes de estimativa de parâmetros.

4.1 Representação da Densidade por Regressão Linear

Observando o comportamento linear da densidade do biodiesel com a temperatura, utilizou-se uma equação de primeira ordem (equação 4.1) relacionando a densidade medida de cada amostra de biodiesel com a temperatura correspondente. Os dados foram tratados no programa Excel da Microssoft, utilizando ajuste de reta pelo método de mínimos quadrados. Os resultados são apresentados na Tabela 4.1.

$$\rho\left(\frac{g}{cm^3}\right) = aT(^{\circ}C) + b \quad (4.1)$$

Tabela 4.1 Valores dos parâmetros obtidos através de regressão linear

Biodiesel	a (g/(cm^3 ºC))	b (g/cm^3)	R^2
Algodão M	-0,0007	0,9015	1,0000
Coco M	-0,0008	0,8933	1,0000
Dendê M	-0,0007	0,8883	1,0000
Frango M	-0,0007	0,8905	0,9989
Mamona M	-0,0007	0,9362	1,0000
Bovino M	-0,0007	0,8848	1,0000
Soja E	-0,0007	0,8914	1,0000
Soja M	-0,0007	0,8915	1,0000

Através dos valores próximos da unidade dos coeficientes de correlação linear (R^2) e observando as Figuras 4.1 a 4.8 é possível confirmar a dependência linear entre a densidade do biodiesel e a temperatura.

O coeficiente “a” tem valor de -0,0007 g/(cm^3 ºC) para todas as amostras de biodiesel (exceção para o coco metílico), entretanto o coeficiente “b” é dependente do tipo de matéria-prima utilizada para síntese.

Tate e et al. (2006) mediram a densidade de 3 amostras de biodiesel provenientes de diferentes matérias-primas e também encontraram a independência

do coeficiente “a” e a dependência do coeficiente “b” em função da origem do biodiesel.

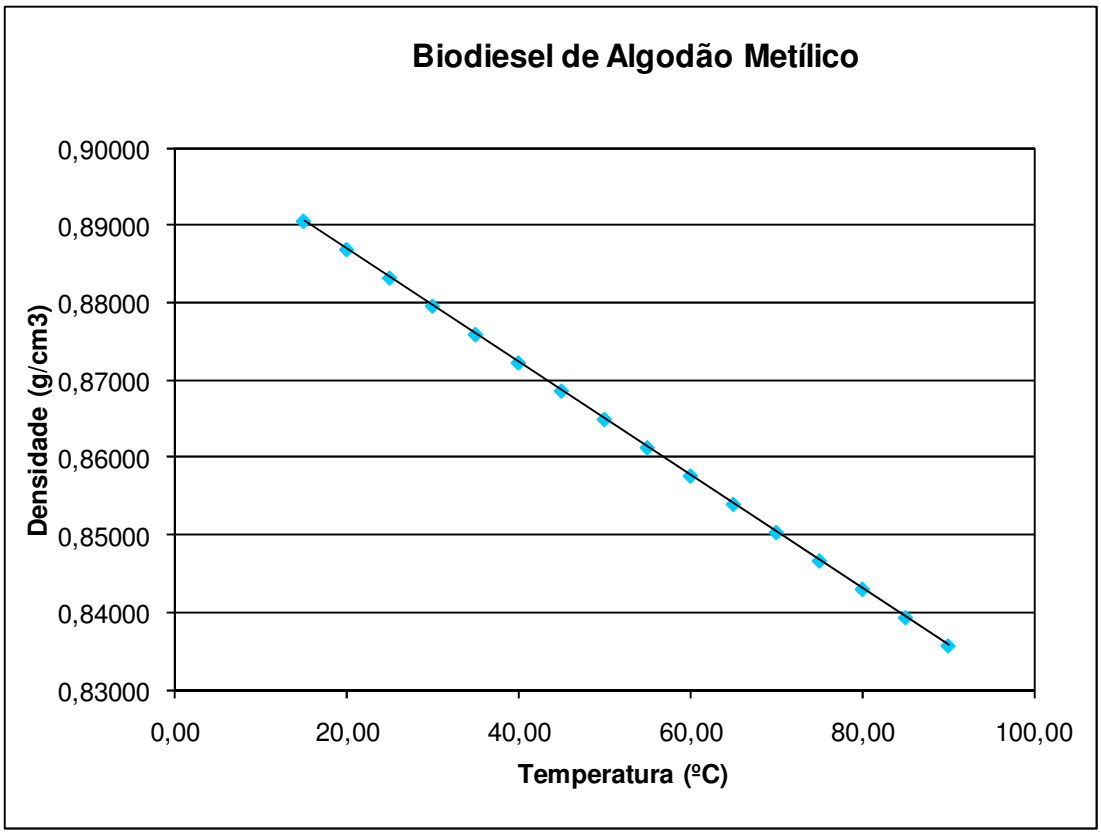


Figura 4.1 Dados experimentais e ajuste linear da curva de Biodiesel de Algodão Metílico

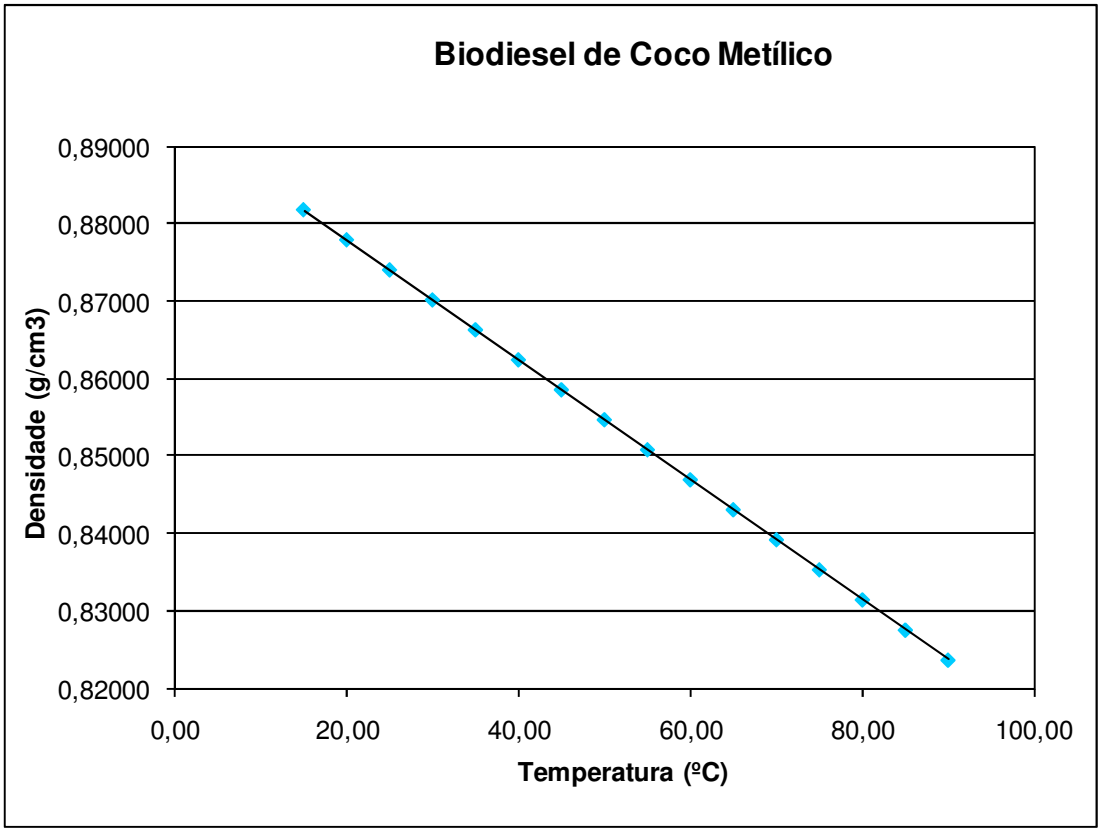


Figura 4.2 Dados experimentais e ajuste linear da curva de Biodiesel de Coco Metílico

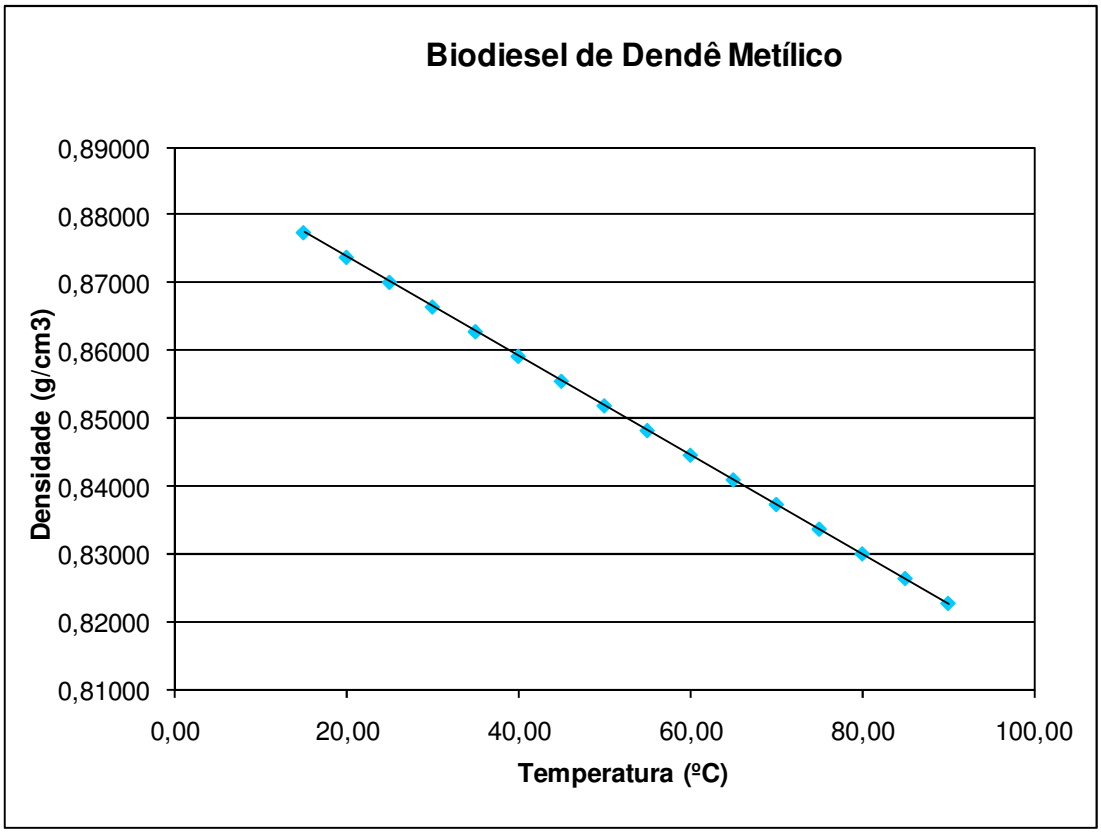


Figura 4.3 Dados experimentais e ajuste linear da curva de Biodiesel de Dendê Metílico

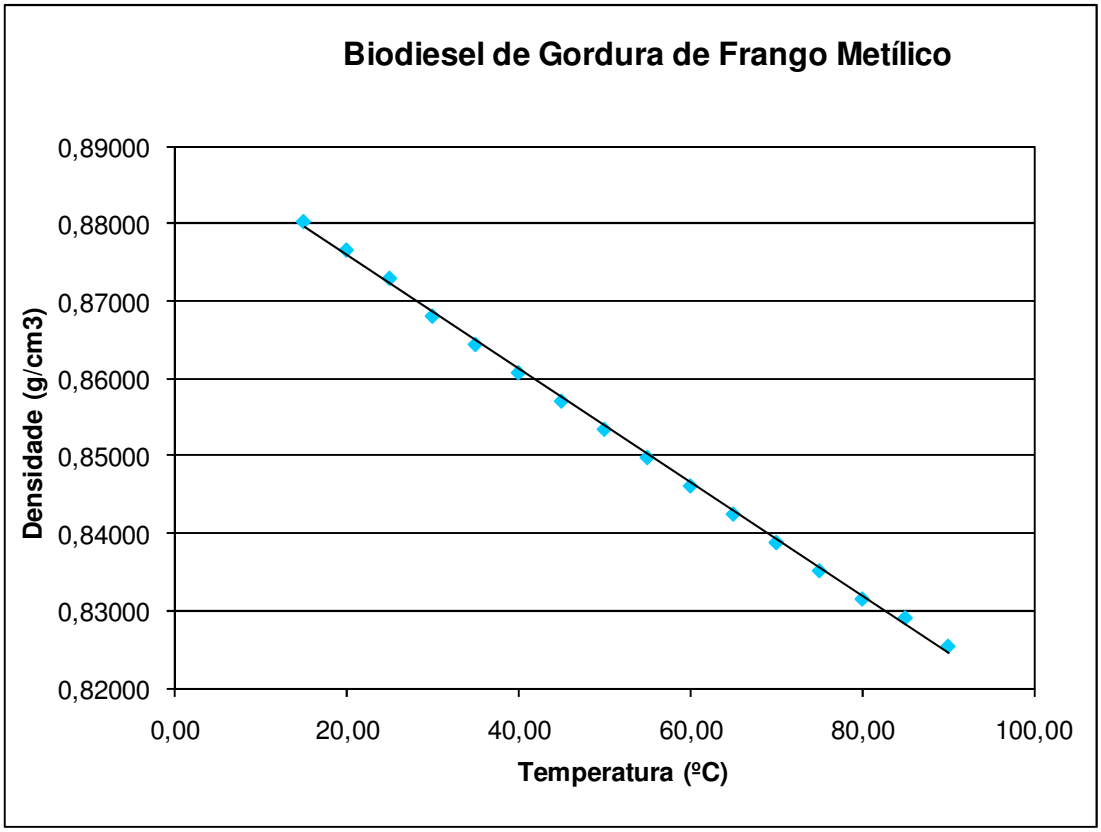


Figura 4.4 Dados experimentais e ajuste linear da curva de Biodiesel de Frango Metílico

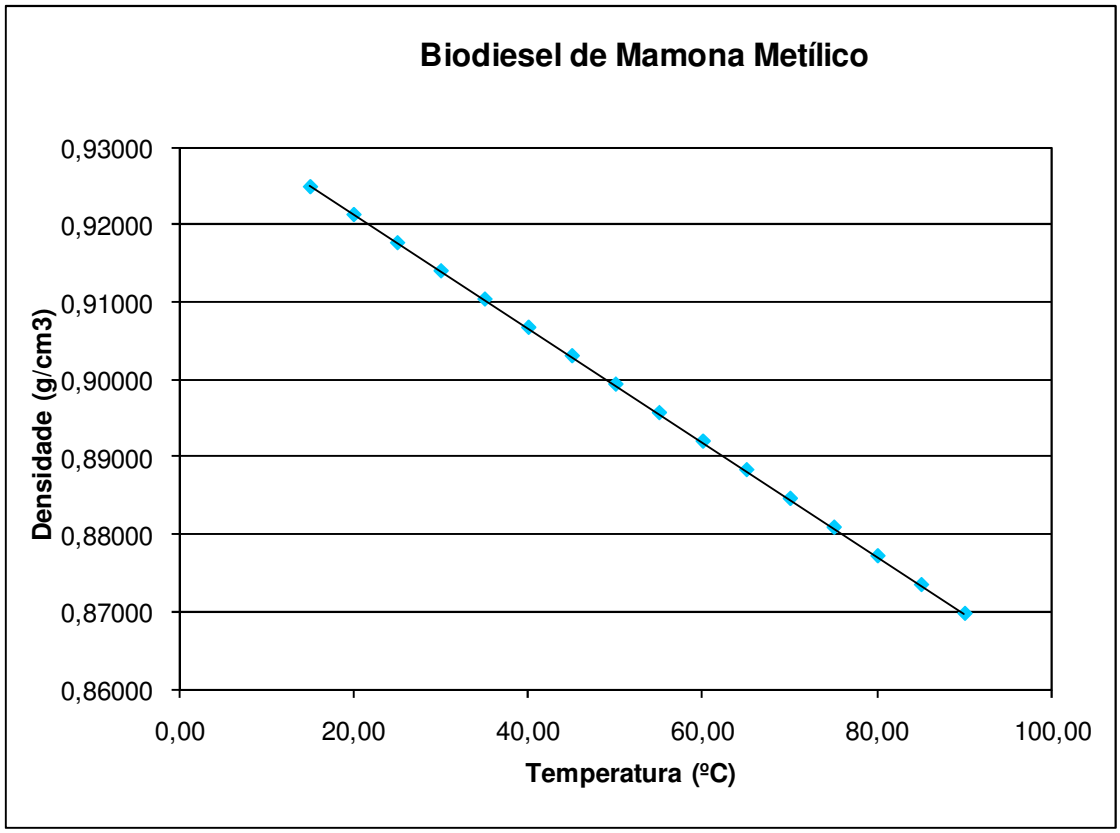


Figura 4.5 Dados experimentais e ajuste linear da curva de Biodiesel de Mamona Metílico

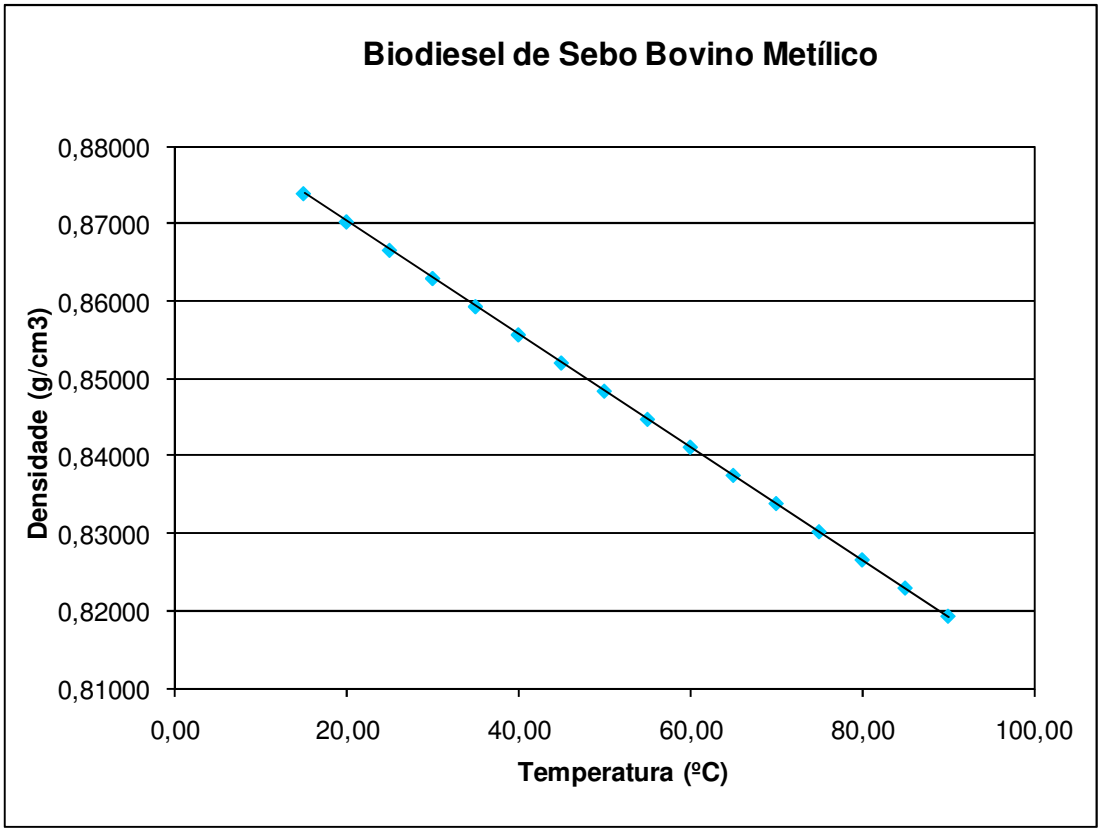


Figura 4.6 Dados experimentais e ajuste linear da curva de Biodiesel Bovino Metílico

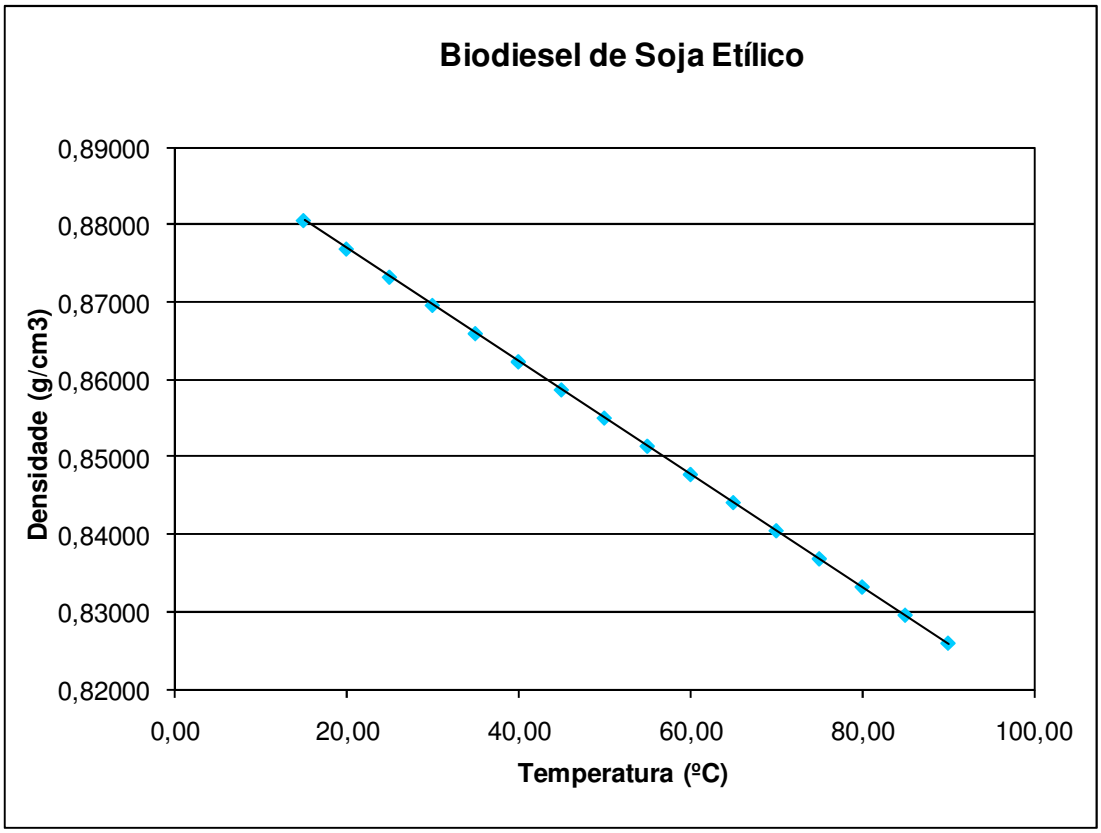


Figura 4.7 Dados experimentais e ajuste linear da curva de Biodiesel de Soja Etílico

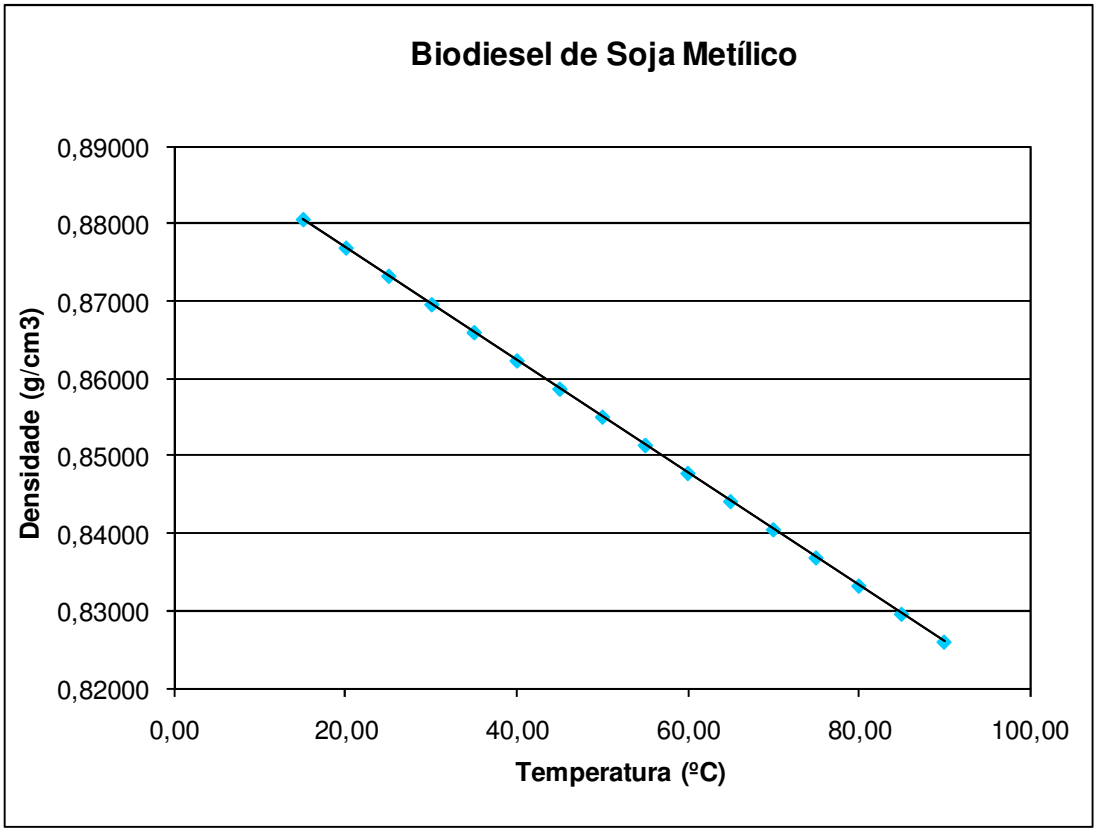


Figura 4.8 Dados experimentais e ajuste linear da curva de Biodiesel de Soja Metílico

Benjumea e et al. (2008) e Baroutian e et al. (2008) mediram densidade do biodiesel de dendê e determinaram os coeficientes da equação 4.1. Os resultados encontrados foram semelhantes aos deste trabalho, como pode ser verificado nas Tabelas 4.2. e 4.3.

Tabela 4.2 Comparação de parâmetros do modelo linear com Benjumea et al., 2008 (Dendê M)

Biodiesel de Dendê	a (kg/(m^3 ºC))	b (kg/m^3)	R^2
Este Trabalho	-0,7306	888,28	1,0000
Benjumea et al., 2008	-0,7343	882,66	0,9967

Tabela 4.3 Comparação de parâmetros do modelo linear com Baroutian et al., 2008 (Dendê M)

Biodiesel de Dendê	a (g/cm^3 ºC)	b (g/cm^3)	R^2
Este Trabalho	-0,0007	0,8883	1,0000
Baroutian et al., 2008	-0,0007	0,8827	1,0000

Para o biodiesel de soja etílico, Baroutian e et al. (2008) também obtiveram valores de parâmetros lineares semelhantes aos encontrados neste trabalho (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 Comparação de parâmetros do modelo linear com Baroutian et al., 2008 (Soja M)

Biodiesel de Soja E	a (g/(cm^3 ºC))	b (g/cm^3)	R^2
Este Trabalho	-0,0007	0,8914	1,0000
Baroutian et al., 2008	-0,0007	0,8938	1,0000

4.2 Predição por Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson

A primeira Equação de Estado escolhida neste trabalho para predizer a densidade do biodiesel foi a de Peng-Robinson (PR), apresentada na equação 4.2 (SMITH, et al., 2007). A intenção de escolher uma equação de estado cúbica foi poder representar o comportamento PVT (Pressão-Volume-Temperatura) do líquido e do vapor de biodiesel em uma larga faixa de temperatura e pressão com apenas três parâmetros, juntando simplicidade e generalidade.

Com os parâmetros da equação de estado de PR estimados é possível predizer além da densidade, o coeficiente de fugacidade do biodiesel e com isso equilíbrios termodinâmicos, onde o biodiesel é um dos componentes.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+\epsilon b)(V+\sigma b)} \quad (4.2)$$

onde: P – pressão;

T – Temperatura;

V – Volume Molar;

R – Constante Universal dos Gases.

Os valores de ε e σ para a equação de PR encontram-se na Tabela 4.5, assim como a dependência de a com a temperatura. Os parâmetros a e b são diferentes para cada substância e são função das propriedades críticas (equações 4.3 e 4.4), sendo sua estimação o foco principal deste trabalho.

$$a(T) = \psi \frac{\alpha(T_r) R^2 {T_c}^2}{P_c} \quad (4.3)$$

$$b = \Omega \frac{R T_c}{P_c} \quad (4.4)$$

onde: T_c – Temperatura Crítica;

T_r – Temperatura Reduzida (T/T_c);

P_c – Pressão Crítica;

ψ e Ω - Constantes da Equação de PR;

α - Função de dependência do parâmetro a com a temperatura.

Tabela 4.5 Especificação dos parâmetros da equação de Peng-Robinson

Equação de Estado	$\alpha(T_r)$	σ	ϵ	Ω	ψ
PR	$[1+(0{,}480+1{,}574w-0{,}176w^2)(1-T_r^{1/2})]^2$	$1+\sqrt{2}$	$1-\sqrt{2}$	0,0778	0,45724

A dependência do parâmetro a com a temperatura introduziu um novo parâmetro à equação de PR, o fator acêntrico (w). Esta dependência foi adicionada à equação para que fosse possível reproduzir a pressão de vapor dos hidrocarbonetos com a equação de estado (REID *et al.*, 1987).

Como já dito, o foco principal deste trabalho é estimar os parâmetros de PR para as diferentes amostras de biodiesel e para isso serão adotadas seis estratégias utilizando a equação de PR, descritas nas seções a seguir.

4.2.1 Estimação de Parâmetros por Modelo de Contribuição de Grupos de Joback

Um dos primeiros métodos bem sucedidos de contribuição de grupo para estimação de propriedades críticas de substâncias foi desenvolvido por Lydersen em 1955. Joback revalidou o método desenvolvido por Lydersen, adicionando diversos grupos funcionais e determinando seus valores de contribuição (REID *et al.*, 1987).

O modelo proposto por Joback para estimação das propriedades críticas são apresentadas nas equações 4.5 a 4.7 (REID *et al.*, 1987).

$$T_c = T_b \left[0{,}584 + 0{,}965 \sum_i \Delta T_{ci} - (\Delta T_{ci})^2 \right]^{-1} \quad (4.5)$$

$$P_c = \left(0{,}113 + 0{,}0032 n_A - \sum_i \Delta P_{ci}\right)^{-2} \quad (4.6)$$

$$V_c = 14{,}5 + \sum_i \Delta V_{ci} \quad (4.7)$$

onde: T_b – Temperatura Normal de Ebulição;

V_c – Volume Molar Crítico;

ΔT_{ci} – Contribuição do Grupo i na Temperatura Crítica;

ΔP_{ci} - Contribuição do Grupo i na Pressão Crítica;

ΔV_{ci} - Contribuição do Grupo i no Volume Crítico;

n_A – Número total de átomos da molécula.

Para calcular a temperatura crítica é necessária a temperatura normal de ebulição, como é difícil encontrar medidas experimentais dos ésteres que compõem o biodiesel e mais ainda do biodiesel na literatura, optou-se por estimar a temperatura de ebulição também pelo método de contribuição de grupo de Joback (equação 4.8).

$$T_b = 198 + \sum_i \Delta T_{bi} \quad (4.8)$$

onde: ΔT_{bi} – Contribuição do Grupo i na Temperatura Normal de Ebulição;

Nas equações de 4.5 a 4.8 a unidade das pressões é bar, das temperaturas é kelvin, e dos volumes centímetro cúbico por mol.

Para calcular o fator acêntrico foram utilizadas as equações 4.9 – 4.11, proposta por Lee-Kesler (REID *et al.*, 1987), utilizadas por Baroutian e et al. (2008a e 2008b) e Veny e et al. (2009).

$$w = \frac{\alpha}{\beta} \quad (4.9)$$

$$\alpha = -lnP_c - 5{,}97214 + 6{,}09648\,\theta^{-1} + 1{,}28862\,ln\theta - 0{,}169347\,\theta^6 \quad (4.10)$$

$$\beta = 15{,}2518 - 15{,}6875\,\theta^{-1} - 13{,}4721\,ln\theta - 0{,}43577\,\theta^6 \quad (4.11)$$

onde: θ - Razão entre a temperatura de ebulição e a temperatura crítica.

Os grupos de Joback utilizados neste trabalho, assim como as suas respectivas contribuições em cada propriedade são apresentados na Tabela 4.6 (REID *et al.*, 1987).

Tabela 4.6 Grupos e suas contribuições utilizados neste trabalho (Joback)

Grupo	delta Tc	delta Pc	delta Tb	delta Vc
CH3	0,0141	-0,0012	23,58	65
=CH-	0,0129	-0,0006	24,96	46
-CH2-	0,0189	0,0000	22,88	56
-COO-	0,0481	0,0005	81,10	82
>CH-	0,0164	0,0020	21,74	41
-OH	0,0741	0,0112	92,88	28

Para estimar as propriedades críticas por um método de contribuição de grupo, é preciso conhecer os grupos formadores da substância, ou seja, deve-se conhecer sua estrutura molecular. Como o biodiesel é uma mistura de diferentes compostos e não uma molécula isolada, decidiu-se adotar duas estratégias para estimar as propriedades do biodiesel por Joback.

Estratégia 1: Utilizar uma mistura de ésteres para estimar as propriedades críticas e o fator acêntrico das amostras de biodiesel por Joback

Nesta estratégia, calcularam-se as propriedades críticas e o fator acêntrico para cada éster formador do biodiesel, segundo as estruturas disponíveis no site do NCBI. Em seguida, utilizou-se a regra de mistura de Lee-Kesler (equações 4.13 a 4.18), empregada por Baroutian e et al. (2008a e 2008b) e Veny e et al. (2009), para estimar as propriedades de cada biodiesel utilizando as composições mássicas encontradas por cromatografia gasosa, corrigidas para base molar (Tabela 4.7), segundo a equação 4.12.

$$Fração\ molar\ do\ éster = \frac{Fração\ mássica\ do\ éster\ x\ MM_{biodiesel}}{MM_{éster}} \quad (4.12)$$

O parâmetro k_{ij} foi considerado igual à unidade, assim como em Baroutian e et al. (2008a e 2008b) e Veny e et al. (2009), devido à dificuldade de encontrar estes dados na literatura.

Tabela 4.7 Composição molar de ésteres de cada amostra de biodiesel

Éster	Algodão M	Coco M	Dendê M	Frango M	Mamona M	Bovino M	Soja E	Soja M
Laurato	0,0017	0,7403	0,0160	0,0004	0,0000	0,0005	0,0003	0,0009
Mirístato	0,0122	0,1469	0,0132	0,0079	0,0000	0,0186	0,0012	0,1329
Palmitato	0,1176	0,0487	0,4107	0,2633	0,0177	0,1189	0,1314	0,0007
Palmitoleato	0,1076	0,0344	0,0000	0,0912	0,0039	0,2780	0,0021	0,0306
Estearato	0,0673	0,0121	0,0498	0,0510	0,0096	0,1157	0,0298	0,2309
Oleato	0,5512	0,0250	0,3664	0,4631	0,0482	0,1468	0,2564	0,5440
Linoleato	0,1277	0,0019	0,1366	0,1161	0,0575	0,3205	0,5192	0,0545
Linolênato	0,0083	0,0000	0,0070	0,0044	0,0044	0,0023	0,0523	0,0028
Araquidonato	0,0000	0,0003	0,0021	0,0007	0,0001	0,0008	0,0028	0,0016
Behenato	0,0037	0,0000	0,0007	0,0009	0,0000	0,0000	0,0004	0,0005
Erucato	0,0013	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0012
Lignocerato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010
Nervonato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0012	0,0000
Ricinoléico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,8551	0,0000	0,0000	0,0000

$$T_{cm} = \frac{1}{V_{cm}^{1/4}} \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij}^{1/4} T_{cij} \quad (4.13)$$

$$P_{cm} = (0{,}29050 - 0{,}085\, w_m) \frac{RT_{cm}}{V_{cm}} \quad (4.14)$$

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j\, V_{cij} \quad (4.15)$$

onde:

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2} k_{ij} \quad (4.16)$$

$$w_m = \sum_i x_i w_i \quad (4.17)$$

$$V_{cij} = \frac{1}{8} (V_{ci}^{\frac{1}{3}} + V_{cj}^{\frac{1}{3}})^3 \quad (4.18)$$

e: T_{ci} - Temperatura crítica do éster i;

T_{cj} - Temperatura crítica do éster j;

T_{cm} - Temperatura crítica da mistura de ésteres (biodiesel);

P_{cm} - Pressão crítica da mistura de ésteres (biodiesel);

w_i - Fator acêntrico do éster i;

w_m - Fator acêntrico da mistura de ésteres (biodiesel);

V_{ci} - Volume crítico do éster i;

V_{cj} - Volume crítico do éster j;

V_{cm} - Volume crítico da mistura de ésteres (biodiesel);

x_i - Fração molar do éster i no biodiesel;

x_j - Fração molar do éster j no biodiesel;

k_{ij} - Parâmetro de interação entre o éster i e o éster j.

Os resultados para as propriedades críticas e o fator acêntrico da estratégia 1 são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico das amostras de biodiesel estimadas por Joback e regra de mistura de Lee-Kesler

Propriedades	Algodão M	Coco M	Dendê M	Frango M	Mamona M	Bovino M	Soja E	Soja M
Tc (K)	853,28	751,45	844,63	846,42	946,86	849,85	891,34	852,83
Pc (Pa)	1400271	1611440	1401724	1403002	1396633	1417903	1371388	1391706
w	0,9189	0,8356	0,9209	0,9189	1,1107	0,9165	0,9271	0,9202

Estratégia 2: Utilizar o éster de maior composição para estimar as propriedades críticas e o fator acêntrico das amostras de biodiesel por Joback.

Esta estratégia consiste em usar o modelo de contribuição de grupo de Joback para estimar as propriedades críticas e fator acêntrico do éster de maior composição molar de cada amostra de biodiesel e assumir que estas propriedades são as do biodiesel em questão.

Cheng e et al. (2009) tentaram prever o equilíbrio metanol-triglicerídeo-biodiesel, utilizando apenas as propriedades do oleato de metila (éster de maior composição) para representar o biodiesel estudado.

Para calcular a pressão crítica foram utilizadas a equação 4.6, a temperatura crítica as equações 4.5 e 4.8 e o fator acêntrico as equações 4.9 a 4.11. Neste caso, não foi necessário o uso de regra de mistura.

Os resultados para as propriedades críticas e o fator acêntrico são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico do componente de maior composição molar em cada amostra de biodiesel calculado por Joback

Propriedades	Algodão M	Coco M	Dendê M	Frango M	Mamona M	Bovino M	Soja E	Soja M
Tc (K)	866,94	721,20	811,52	866,94	967,34	875,31	898,87	866,94
Pc (Pa)	1122306	1651113	1235479	1122306	1201457	1162454	1089937	1122306
w	0,9260	0,8041	0,9170	0,9260	1,1470	0,9165	0,9223	0,9260

4.2.2 Estimação dos Parâmetros por Modelo de Contribuição de Grupos de Constantinou e Gani (CG)

Constantinou e Gani desenvolveram um avançado método de contribuição de grupos baseado nos grupos do modelo termodinâmico UNIFAC. O método é composto de duas ordens de contribuição, a segunda ordem adicionada ao método para contornar problemas do modelo UNIFAC que não distingue moléculas com configuração especial distintas como isômeros, estruturas de ressonância, etc (POLING *et al.*, 2004).

Neste trabalho, para efeito de simplificação será considerado apenas o modelo de primeira ordem de CG.

O método de Constantinou e Gani foi utilizado, porque segundo Poling e et al. (2004), este método de contribuição de grupo tem dado bons resultados de temperatura crítica para moléculas grandes cujo valor da temperatura normal de ebulição não é conhecido experimentalmente. Os resultados de pressão crítica de CG são equivalentes aos de outros métodos mais avançados.

O método de Constantinou e Gani para cálculo de propriedades críticas é mostrado nas equações 4.19 a 4.21. Para calcular o fator acêntrico também foram utilizadas as equações de 4.9 a 4.11 descritas na seção anterior.

$$T_c = 181{,}128\, ln\left[\sum_k N_k(tc1k) + W\sum_j M_j(tc2j)\right] \quad (4.19)$$

$$P_c = \left[\sum_k N_k(pc1k) + W\sum_j M_j(pc2j) + 0{,}10022\right]^{-2} + 1{,}3705 \quad (4.20)$$

$$V_c = -0{,}00435 + \left[\sum_k N_k(vc1k) + W\sum_j M_j(vc2j)\right] \quad (4.21)$$

onde: $N_k(tc1k)$ - Contribuição do grupo k de primeira ordem para a T_c;

$M_j(tc2j)$ - Contribuição do grupo j de segunda ordem para a T_c;

$N_k(pc1k)$ - Contribuição do grupo k de primeira ordem para a P_c;

$M_j(pc2j)$ - Contribuição do grupo j de segunda ordem para a P_c;

$N_k(vc1k)$ - Contribuição do grupo k de primeira ordem para a V_c;

$M_j(vc2j)$ - Contribuição do grupo j de segunda ordem para a V_c;

O valor de W é igual a 1 quando se considera a segunda ordem e igual a zero quando se considera apenas a primeira ordem do método.

Assim como no método de Joback, as pressões são calculadas em bar, as temperaturas em kelvin e os volumes molares em centímetro cúbico por mol.

A temperatura normal de ebulição também foi estimada por CG (equação 4.22), porque apesar de não ser utilizada no cálculo da temperatura crítica como em Joback, é necessária no cálculo do fator acêntrico pelo método utilizado neste trabalho.

$$T_b = 204{,}359\ ln\left[\sum_k N_k(tc1k) + W\sum_j M_j(tc2j)\right] \quad (4.22)$$

onde: $N_k(tb1k)$ - Contribuição do grupo k de primeira ordem para a T_b;

$M_j(tb2j)$ - Contribuição do grupo j de segunda ordem para a T_b;

Os grupos de primeira ordem de Constantinou e Gani utilizados neste trabalho, assim como as suas respectivas contribuições em cada propriedade são apresentados na Tabela 4.10 (POLING *et al.*, 2004).

Tabela 4.10 Grupos de primeira ordem e suas contribuições utilizados neste trabalho (CG)

Grupo	tc1k	pc1k	tb1k	vc1k
CH3	1,6781	0,0199	0,89	0,075
CH=CH	7,3691	0,0179	1,84	0,0954
-CH2-	3,4920	0,0106	0,92	0,0558
CH3COOH	12,5965	0,0290	3,64	0,1589
>CH-	4,0330	0,0013	0,60	0,0315
-OH	9,7292	0,0051	3,22	0,039

Estratégia 3: Utilizar uma mistura de ésteres para estimar as propriedades críticas e o fator acêntrico das amostras de biodiesel por Constantinou e Gani.

Nesta estratégia, calcularam-se as propriedades críticas e o fator acêntrico para cada éster formador do biodiesel, segundo as estruturas disponíveis no site do NCBI com os grupos de primeira ordem de Constantinou e Gani. Assim como na estratégia 1, foi utilizada regra de mistura de Lee-Kesler (equações 4.13 a 4.18).

Os resultados da estratégia 3 encontram-se na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico das amostras de biodiesel estimadas por CG e regra de mistura de Lee-Kesler

Propriedades	Algodão M	Coco M	Dendê M	Frango M	Mamona M	Bovino M	Soja E	Soja M
Tc (K)	764,60	725,61	764,08	762,32	787,28	765,04	781,23	766,47
Pc (Pa)	1357396	1633890	1372473	1367275	1293988	1376849	1302873	1354426
w	0,7132	0,7125	0,7164	0,7138	0,8418	0,7169	0,7132	0,7142

4.2.3 Estimação de Parâmetros por Minimização de Função Objetivo Utilizando Dados Experimentais de Densidade.

A estimação de parâmetros por minimização de função objetivo utilizando a equação de Peng-Robinson foi realizada em ambiente Matlab, a rotina *fminsearch* já existente no programa foi adotada como ferramenta de minimização. Esta rotina utiliza um método de minimização não linear (Nelder-Mead Simplex).

Esta seção apresenta 3 outras estratégias utilizadas para tentar prever a densidade do biodiesel através da equação cúbica de Peng-Robinson.

A função objetivo utilizada nas 3 próximas estratégias foi a mesma e encontra-se representada na equação 4.23. Como a propriedade medida experimentalmente foi a densidade, é natural que esta esteja presente na função objetivo.

$$F.Objetivo = \sum_{i} \left(\rho_{c,i} - \rho_{e,i}\right)^2 \qquad (4.23)$$

onde: $\rho_{c,i}$ - Densidade molar do biodiesel calculada na temperatura i com os parâmetros estimados;

$\rho_{e,i}$ - Densidade molar do biodiesel medida experimentalmente na temperatura i;

F.Objetivo - função a ser minimizada, variando-se os parâmetros a serem estimados.

As minimizações foram todas feitas em unidades do Sistema Internacional (SI) e para isso uma série de transformações de unidades foi necessária. Para transformar a densidade medida no densímetro digital em dimensão de massa por volume para densidade molar (equação 4.24), precisou-se do cálculo da massa molar do biodiesel. As massas molares das amostras de biodiesel encontram-se disponíveis na Tabela 3.3.

$$\rho\left(\frac{mol}{m^3}\right) = \frac{\rho_e(\frac{g}{cm^3})}{MM(\frac{g}{mol})} x \frac{10^6 cm^3}{1m^3} \qquad (4.24)$$

Estratégia 4: Estimar por minimização da função objetivo 4.23 os parâmetros T_c, P_c e w.

Foi desenvolvido um programa para cada amostra de biodiesel, onde se entrava com as medidas de densidade, temperatura, massa molar, pressão e constantes da equação de PR. Em seguida, as unidades eram convertidas para o Sistema Internacional, dava-se um valor inicial para os parâmetros a serem estimados e iniciava-se a minimização da função objetivo.

Dentro da rotina de minimização, a densidade era calculada pela equação de PR na forma descrita na equação 4.25, através da rotina *roots* do Matlab, que calcula raízes de um polinômio. Dentre as raízes resultantes, eliminavam-se as imaginárias e escolhia-se a menor densidade, correspondente a densidade do líquido.

$$[-\sigma\epsilon Pb^3 - RT\sigma\epsilon b^2 + ab]\rho^3 + [RT\sigma b - RT\epsilon b - a + \sigma Pb^2 - \epsilon Pb^2 + P\sigma\epsilon b^2]\rho^2 + [RT + Pb - P\sigma b + P\epsilon b]\rho - P = 0 \qquad (4.25)$$

onde: ρ - Densidade molar;

As demais variáveis foram definidas na seção 4.2.

Assim, calculava-se a função objetivo através da equação 4.23, que seria minimizada variando-se os parâmetros T_c, P_c e w.

É importante ressaltar que o valor inicial dos parâmetros é fator importante para o sucesso da minimização, visto que o método utilizado pelo Matlab é para funções unimodais, ou seja, que têm apenas um mínimo. Por isso, o cálculo dos

parâmetros pelas estratégias 1 e 3 foi de extremo valor para que se partisse deste ponto inicial para a estimação por minimização da função objetivo.

Os parâmetros obtidos com a estratégia 4 são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico das amostras de biodiesel estimadas PR

Parâmetros	Algodão M	Coco M	Dendê M	Frango M	Mamona M	Bovino M	Soja E	Soja M
F. Objetivo	12861	40490	14397	14660	8626	14804	12652	12620
Tc (K)	708,52	828,33	721,98	728,26	649,56	738,54	714,70	700,24
Pc (Pa)	1448138	2100344	1484250	1492927	1300857	1511199	1438335	1421274
w	1,0955	0,9151	1,0189	0,9732	1,6209	0,9102	1,0156	1,1387

Estratégia 5: Estimar por minimização da função objetivo (equação 4.23) os parâmetros T_c, P_c e T_b.

Na tentativa de melhorar os resultados obtidos na estratégia 4, ao invés de estimar diretamente o fator acêntrico, estimou-se a temperatura normal de ebulição e calculou-se o fator acêntrico pelas equações 4.9 a 4.11.

O algoritmo utilizado foi o mesmo da estratégia 4, exceto pelo fato que w neste caso não era um parâmetro, era calculado pelo parâmetro estimado, no caso T_b. Os valores iniciais dos parâmetros para a minimização também foram baseados nos resultados das estratégias 1 e 3.

Os parâmetros obtidos com a estratégia 5 são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 Temperatura crítica, pressão crítica e temperatura normal de ebulição das amostras de biodiesel estimadas PR

Parâmetros	Algodão M	Coco M	Dendê M	Frango M	Mamona M	Bovino M	Soja E	Soja M
F. Objetivo	1728	8706	2075	2532	1307	10619	1647	1745
Tc (K)	710,01	537,95	750,46	748,63	821,32	625,97	724,53	701,96
Pc (Pa)	1426560	1334687	1518291	1509304	1623770	1276966	1433282	1400043
Tb(K)	673,5785	514,8953	710,3873	708,7565	775,1991	539,5888	686,9936	666,3032

Os valores da função objetivo da estratégia 5 foram menores que os da estratégia 4 para todas as amostras de biodiesel, entretanto quando se calcula os fatores acêntricos com as temperaturas normais de ebulição estimadas, em alguns casos, valores muito elevados de w (Tabela 4.14) são encontrados, quando

comparados com valores existentes na literatura, por isso outra estratégia foi adotada para estimação de novos parâmetros de PR.

Tabela 4.14 Valores de fator acêntrico das amostras de biodiesel calculados pelas equações 4.9 a 4.11 usando T_b e T_c da Tabela 4.13

Biodiesel	Algodao M	Coco M	Frango M	Bovino M	Dendê M	Mamona M	Soja M	Soja E
w	9,2271	11,0638	9,0383	2,2023	9,0323	8,7423	9,2664	9,1412

Estratégia 6: Estimar por minimização da função objetivo (equação 4.23) os parâmetros T_c, P_c e f(w).

Como o fator acêntrico surgiu da dependência do parâmetro "a" com a temperatura, na tentativa de reproduzir a pressão de vapor de hidrocarbonetos, resolveu-se, então, substituir a expressão "$0,480+1,574w-0,176w^2$" por um parâmetro a ser estimado (f(w)).

Nesta estratégia, além de estimar T_c e P_c, será estimado um parâmetro que será chamado de fator f(w), o qual será característico para cada biodiesel.

Também será utilizado o mesmo algoritmo da estratégia 5, substituindo-se apenas a expressão "$0,480+1,574w-0,176w^2$" pelo parâmetro f(w), visto que esta expressão foi desenvolvida para hidrocarbonetos e não necessariamente se adéqua ao biodiesel. Para valores iniciais dos parâmetros, calculou-se o valor do fator f(w) e utilizou-se T_c e P_c estimados na estratégia 5

Os resultados da estratégia 6 são apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 Temperatura crítica, pressão crítica e fator f das amostras de biodiesel estimadas PR

Propriedades	Algodão M	Coco M	Dendê M	Frango M	Mamona M	Bovino M	Soja E	Soja M
F. Objetivo	1733	8706	2054	2505	1275	8679	1647	1747
Tc (K)	699,75	537,86	744,26	735,01	803,67	585,30	717,58	698,92
Pc (Pa)	1405518	1334459	1505428	1481241	1588186	1192084	1419192	1393820
Fator f	-8,9112	-16,1280	-8,1303	-8,2721	-7,2658	3,0223	-8,5331	-8,9107

4.2.4 Comparação dos Resultados das 6 Primeiras Estratégias

Para comparar as estratégias desenvolvidas neste trabalho para a previsão da densidade do biodiesel pela equação cúbica de Peng-Robinson foram construídos dois gráficos para cada amostra de biodiesel.

As Figuras 4.9 a 4.16 mostram as densidades molares medidas experimentalmente e as densidades molares preditas pelas 6 estratégias de estimação para cada temperatura. As Figuras 4.17 a 4.24 mostram os erros relativos percentuais em cada temperatura calculados pela equação 4.26.

$$erro\ relativo\ i\ (\%) = \frac{\left|\rho_{c,i} - \rho_{e,i}\right|}{\rho_{e,i}} x100 \quad (4.26)$$

onde: $\rho_{c,i}$ - Densidade molar do biodiesel na calculada na temperatura i com os parâmetros estimados;

$\rho_{e,i}$ - Densidade molar do biodiesel medida experimentalmente na temperatura i.

É possível perceber através da análise das Figuras 4.9 a 4.16 que as estratégias 1(curva vermelha), 2(curva verde) e 3 (curva azul), parâmetros estimados por Joback e regra de mistura de Lee-Kesler; estimados por Joback utilizando o composto de maior composição molar; e estimados por Constantinou e Gani usando regra de mistura de Lee-Kesler, respectivamente, não conseguiram prever a densidade de forma satisfatória para nenhuma amostra de biodiesel.

Baroutian e et al. (2008a e 2008b) e Veny e et al. (2009) afirmaram prever a densidade por contribuição de grupo e regra de mistura de Lee-Kesler para os ésteres que formam o biodiesel, através da equação de Rackett modificada por Spencer e Danner, entretanto fica provado neste trabalho que através desta estratégia não se consegue prever as densidades por equação de PR. A grande diferença deste trabalho para o de Veny e et al. (2009) e Baroutian e et al. (2008) é que com a equação de estado cúbica é possível prever além da densidade, equilíbrios termodinâmicos, onde o biodiesel está presente.

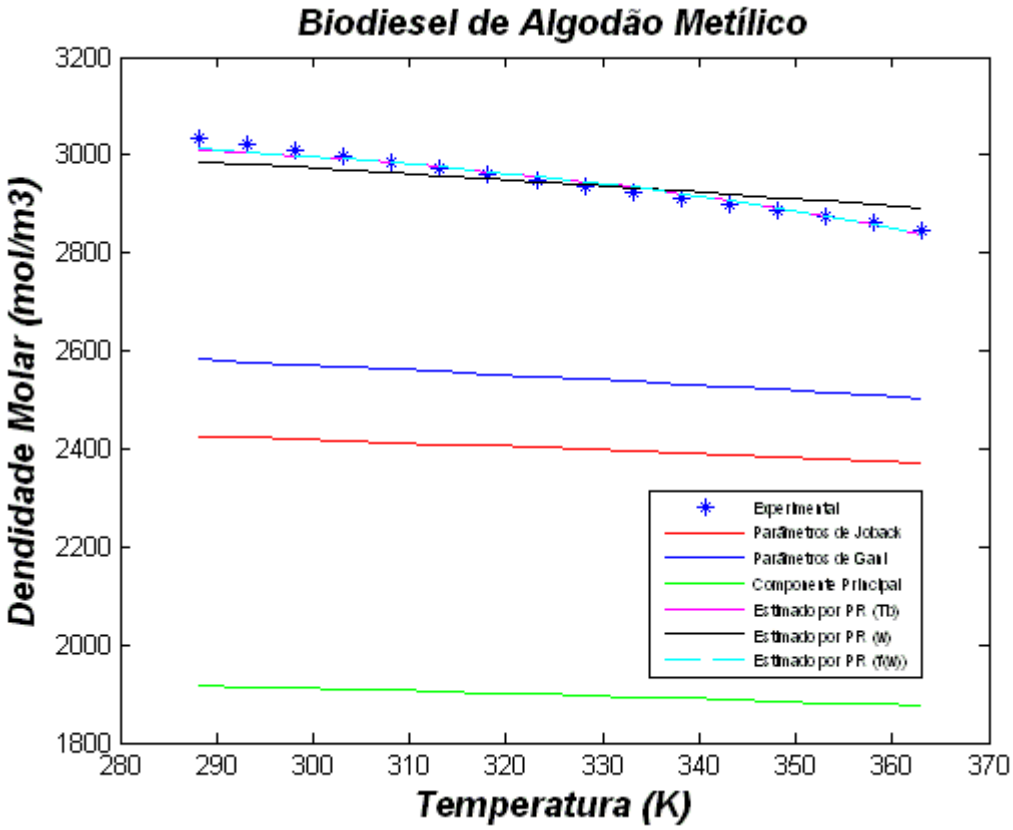


Figura 4.9 Dados experimentais e ajustes das 6 estratégias por PR para biodiesel de AlgodãoM.

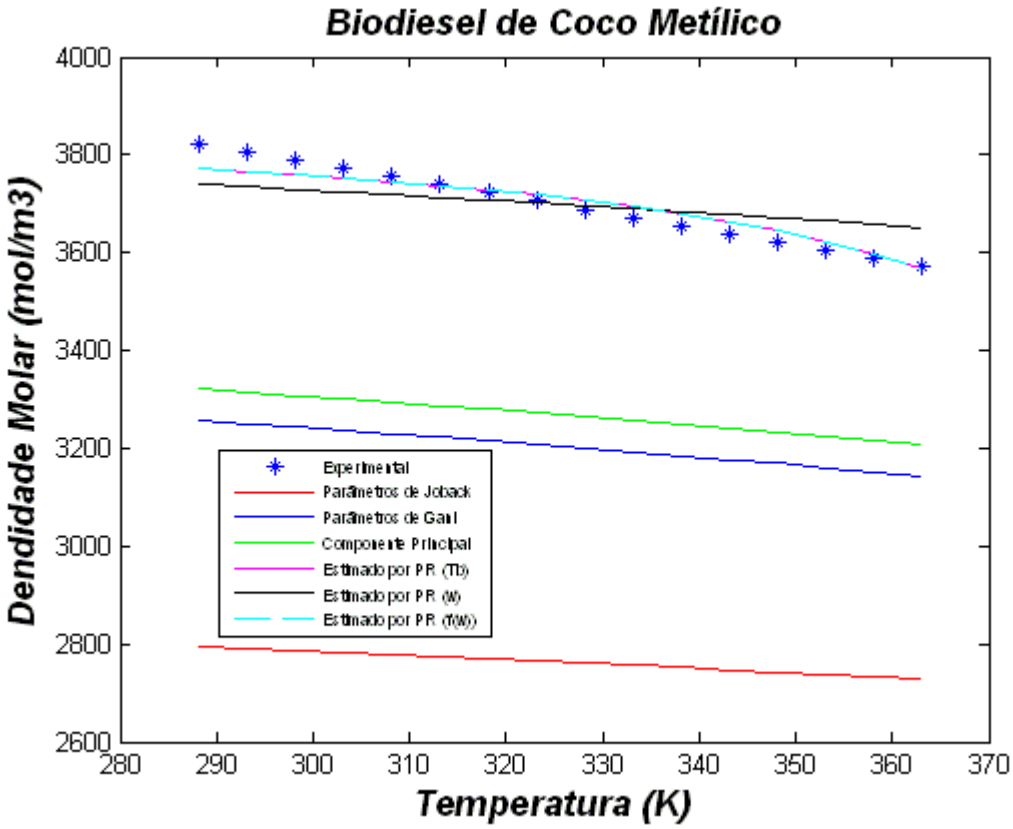


Figura 4.10 Dados experimentais e ajustes das 6 estratégias por PR para biodiesel de CocoM.

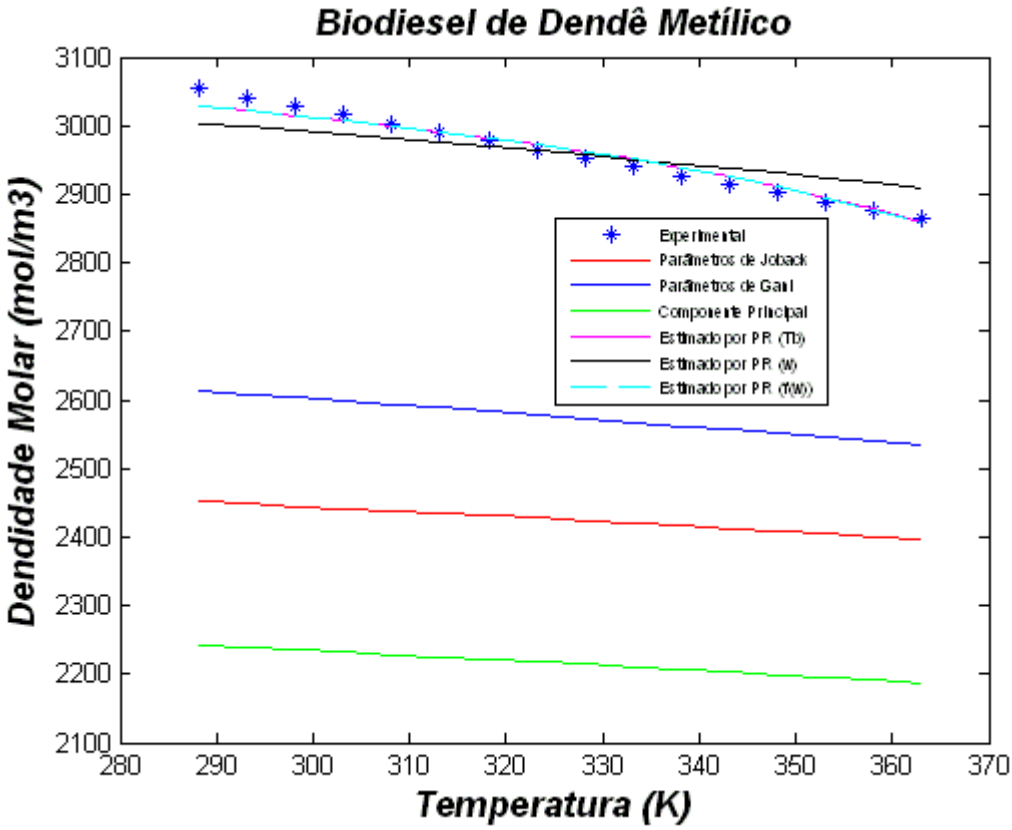


Figura 4.11 Dados experimentais e ajustes das 6 estratégias por PR para biodiesel de DendêM.

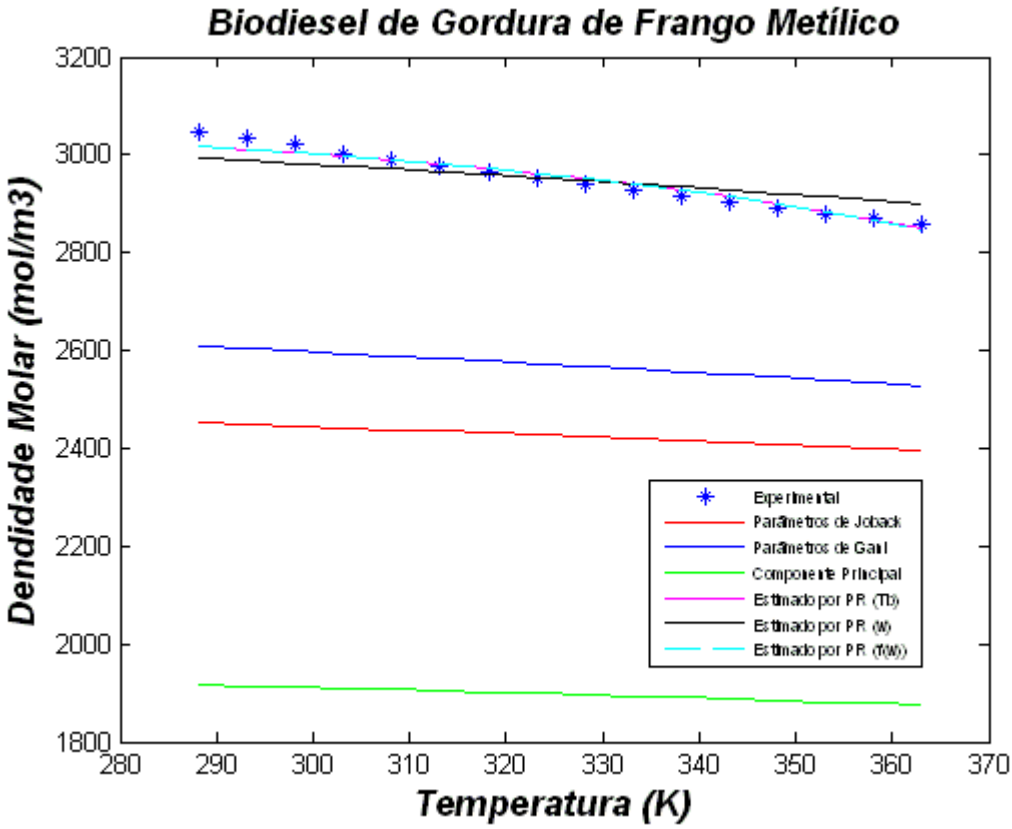


Figura 4.12 Dados experimentais e ajustes das 6 estratégias por PR para biodiesel de FrangoM.

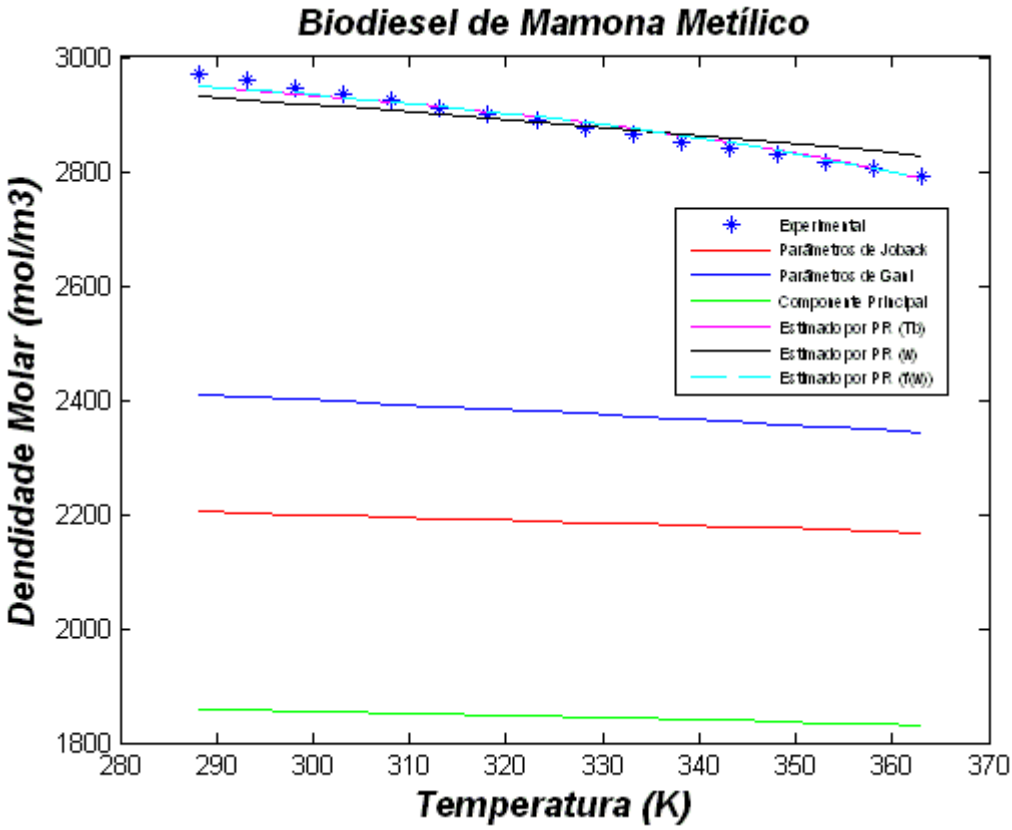


Figura 4.13 Dados experimentais e ajustes das 6 estratégias por PR para biodiesel de MamonaM.

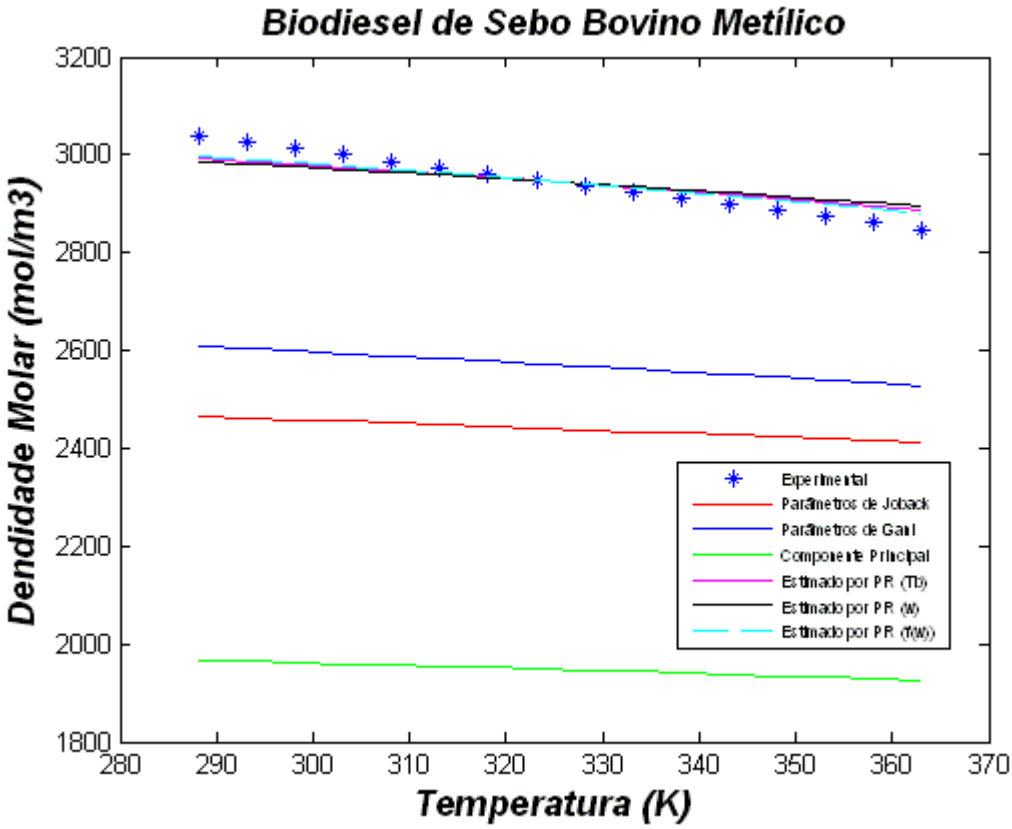


Figura 4.14 Dados experimentais e ajustes das 6 estratégias por PR para biodiesel de BovinoM.

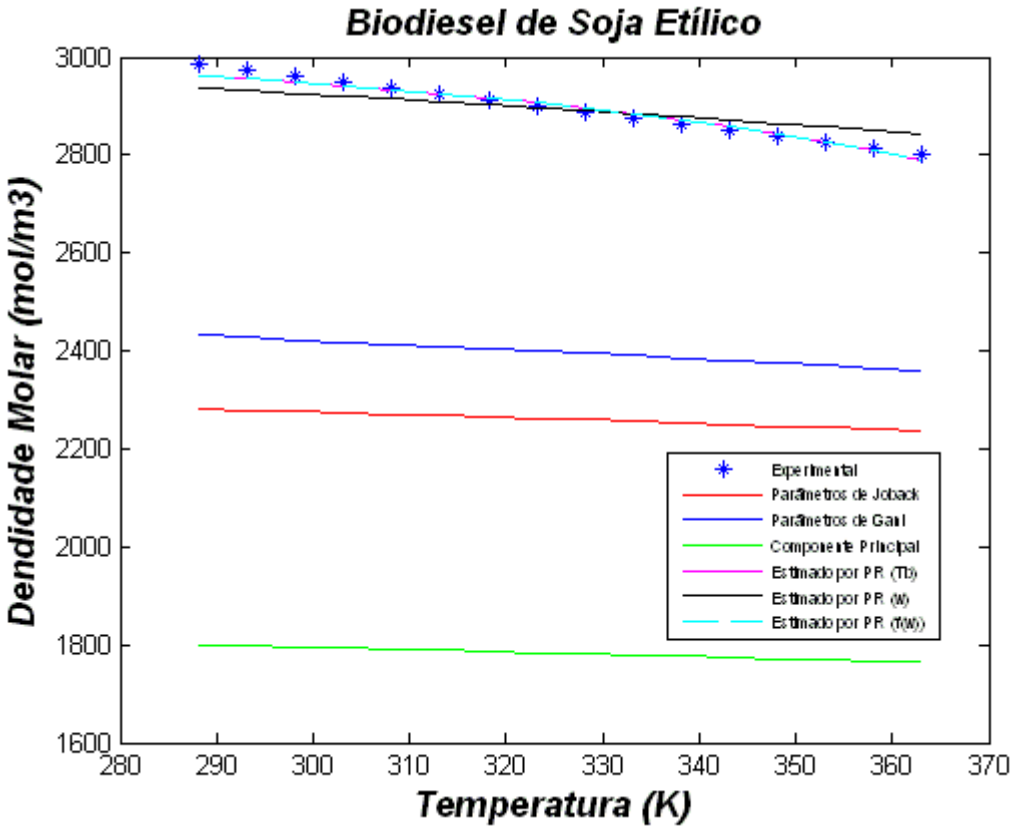


Figura 4.15 Dados experimentais e ajustes das 6 estratégias por PR para biodiesel de SojaE.

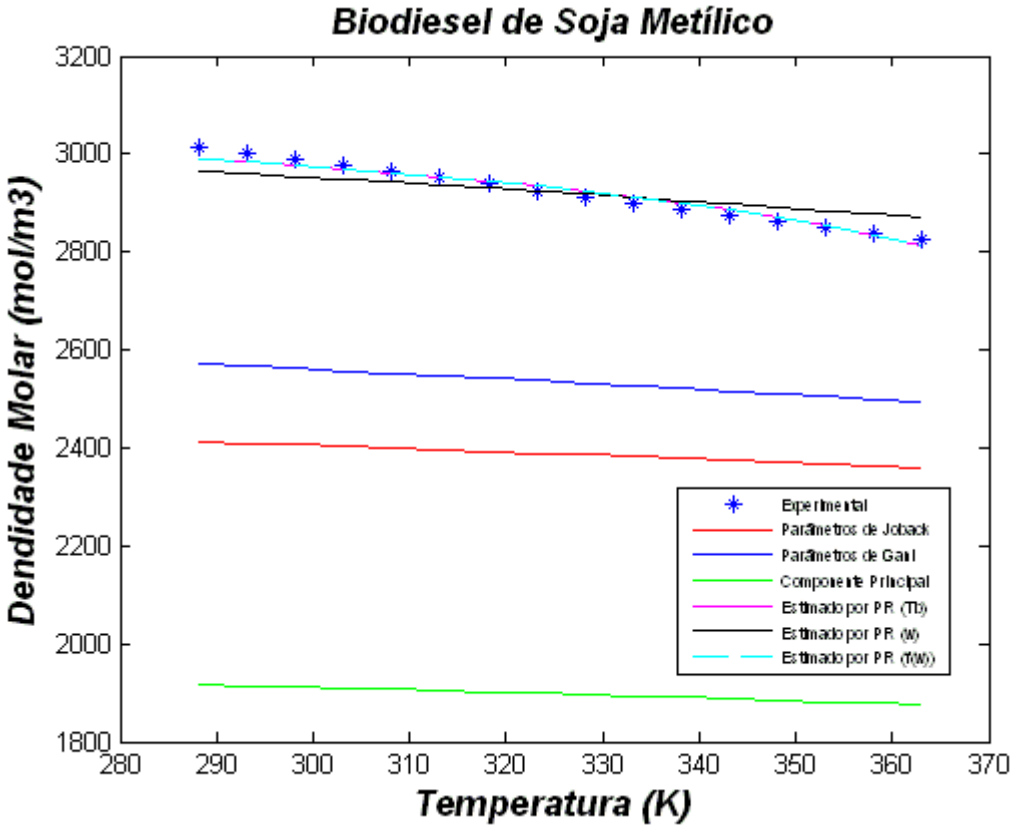


Figura 4.16 Dados experimentais e ajustes das 6 estratégias por PR para biodiesel de SojaM.

As Figuras 4.9 a 4.16 mostram ainda que as melhores estratégias foram a 5 (curva magenta) e a 6 (curva ciano descontínua) , onde se estimou os parâmetros T_c, P_c e T_b e os parâmetros T_c, P_c e fator f(w), respectivamente. Estas estratégias em todos os casos ficaram praticamente sobrepostas. A estratégia 4 (curva preta) foi semelhante as 5 e 6 somente para o biodiesel de sebo bovino metílico, para todos os outros casos, sua previsão de densidade foi mais distante dos dados experimentais.

Dentre os modelos de contribuição de grupo, deve-se destacar CG em relação a Joback. Para todas as amostras de biodiesel a previsão de Gani para a densidade foi melhor. Lima e Buarque (2007) afirmam que testaram estes dois modelos de contribuição de grupo para prever propriedades críticas em cerca de 240 compostos de diferentes classes orgânicas (hidrocarbonetos, haletos, oxigenados e nitrogenados) e Joback forneceu melhores resultados.

Não se pode afirmar nada sobre as propriedades críticas do biodiesel, visto que estes valores experimentais não existem disponíveis na literatura, o que se pode afirmar é que o modelo de CG de contribuição de grupo previu melhor a densidade através da equação de estado cúbica de PR neste trabalho.

Como esperado os erros percentuais das estratégias 5 e 6 (olhar Figuras 4.17 a 4.24) ficaram praticamente sobrepostos. Em todas as amostras, os desvios percentuais das estratégias por contribuição de grupo foram maiores que 10%, enquanto os das estratégias 4,5 e 6 foram menores que 2,5%.

Para estratégia 4 em médias temperaturas (315-335 K), os desvios foram praticamente nulos, enquanto para temperaturas menores ou maiores o desvio aumentou significativamente para todas as amostras.

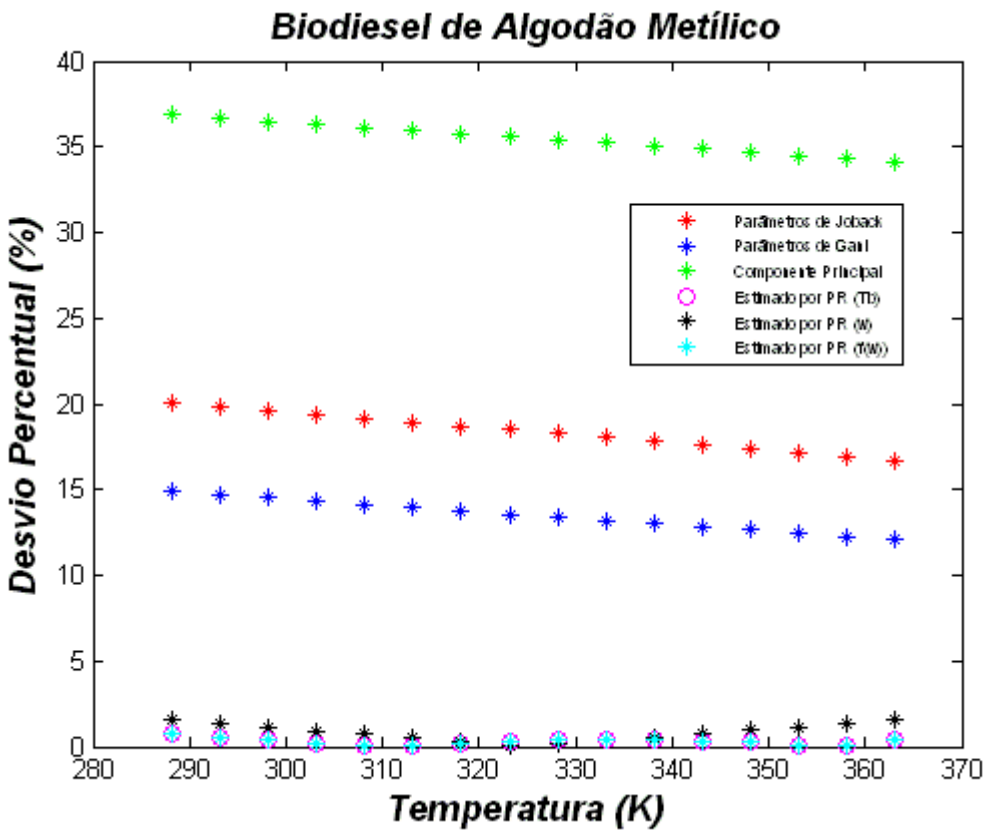


Figura 4.17 Desvio Percentual (equação 4.26) – AlgodãoM

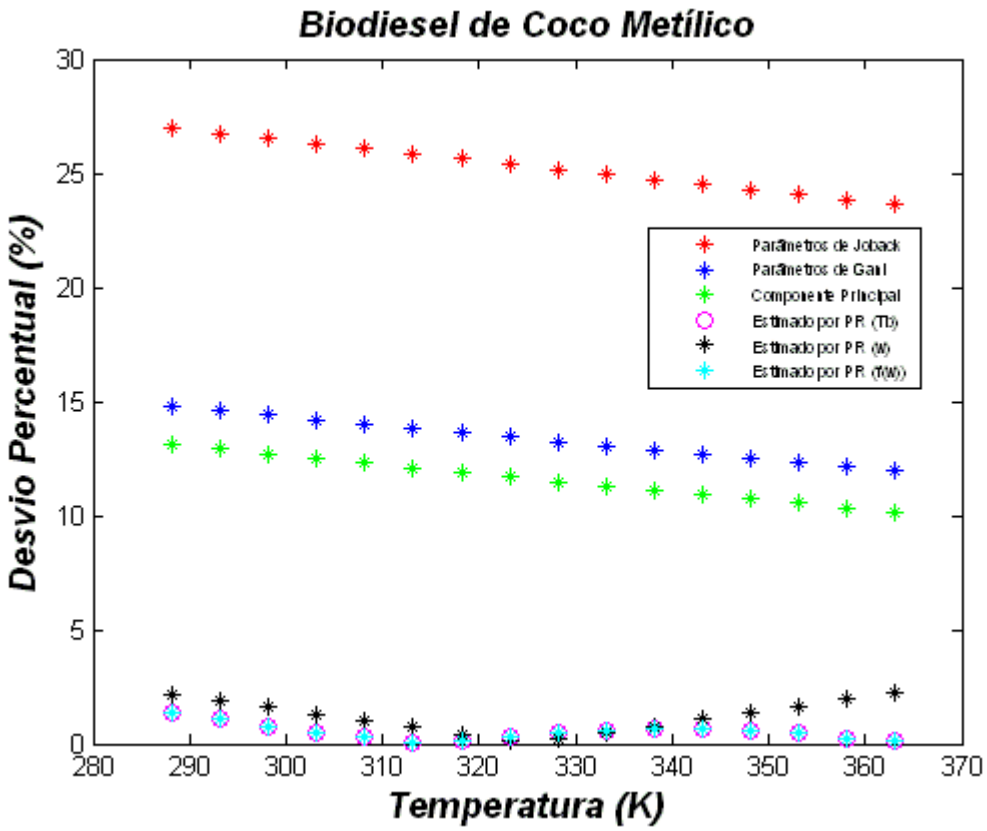


Figura 4.18 Desvio Percentual (equação 4.26) – CocoM

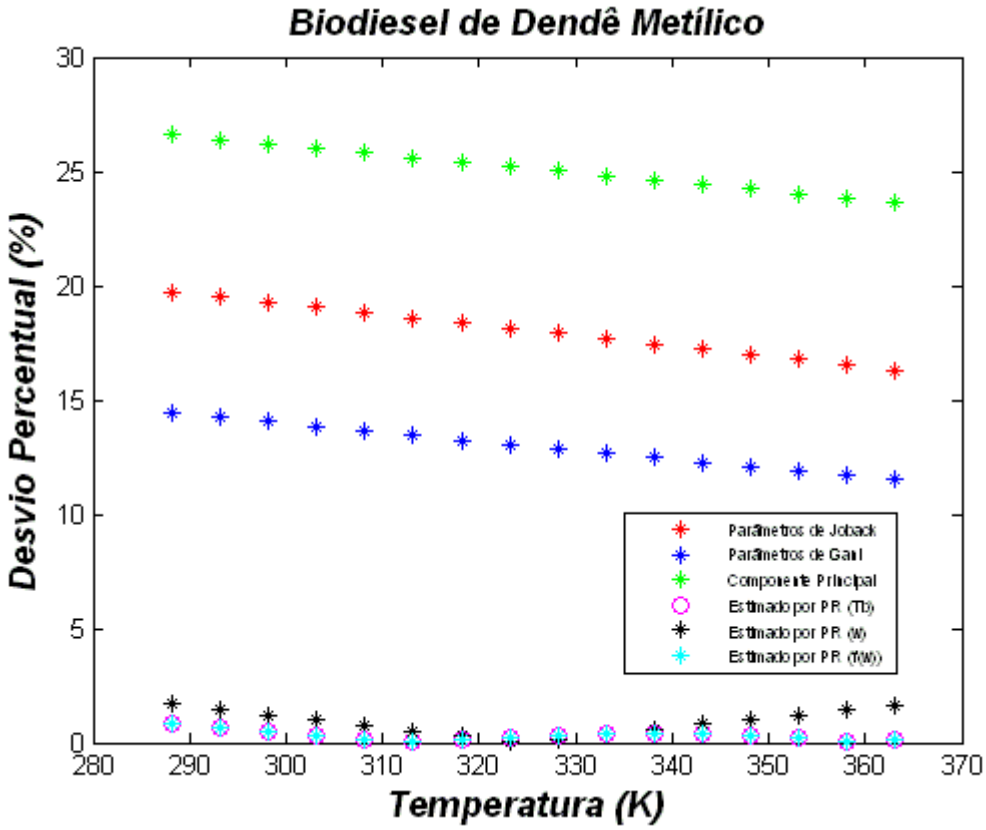


Figura 4.19 Desvio Percentual (equação 4.26) – DendêM

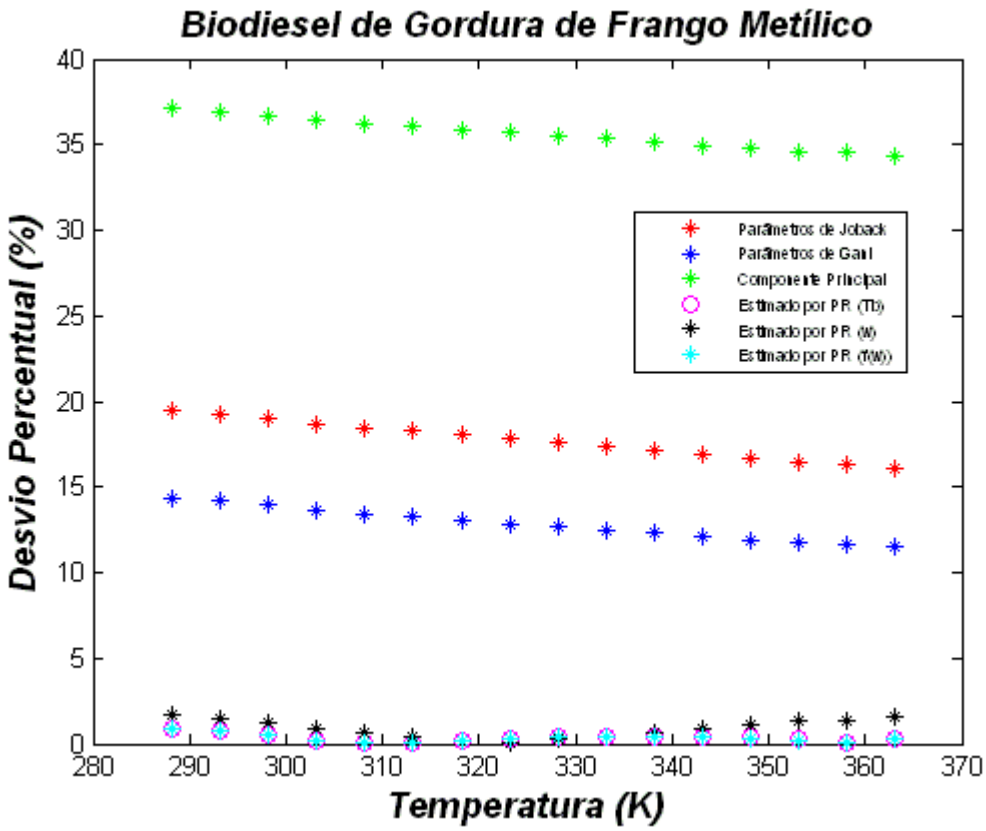


Figura 4.20 Desvio Percentual (equação 4.26) – FrangoM

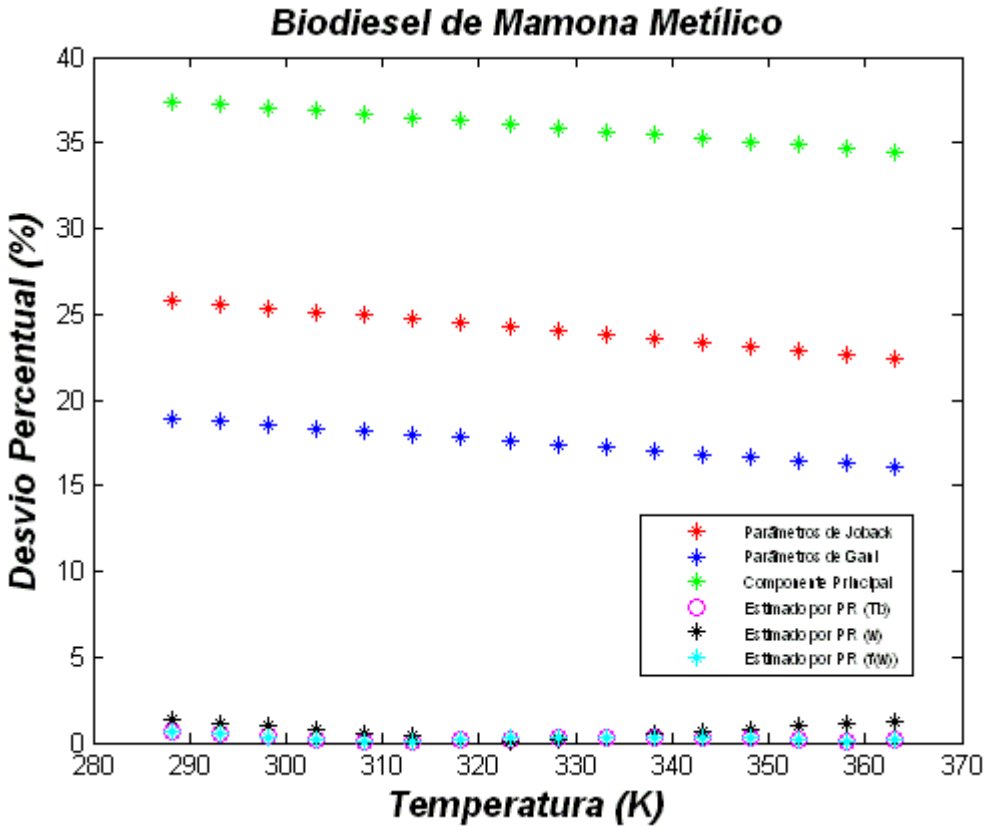


Figura 4.21 Desvio Percentual (equação 4.26) – MamonaM

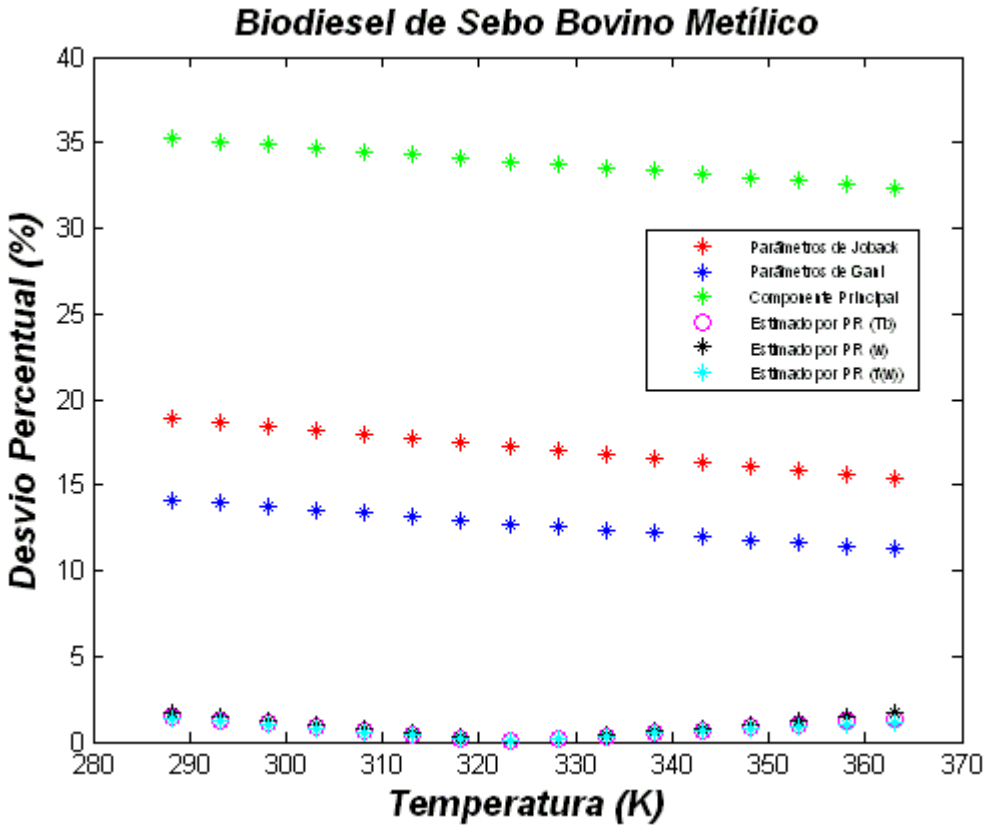


Figura 4.22 Desvio Percentual (equação 4.26) – BovinoM

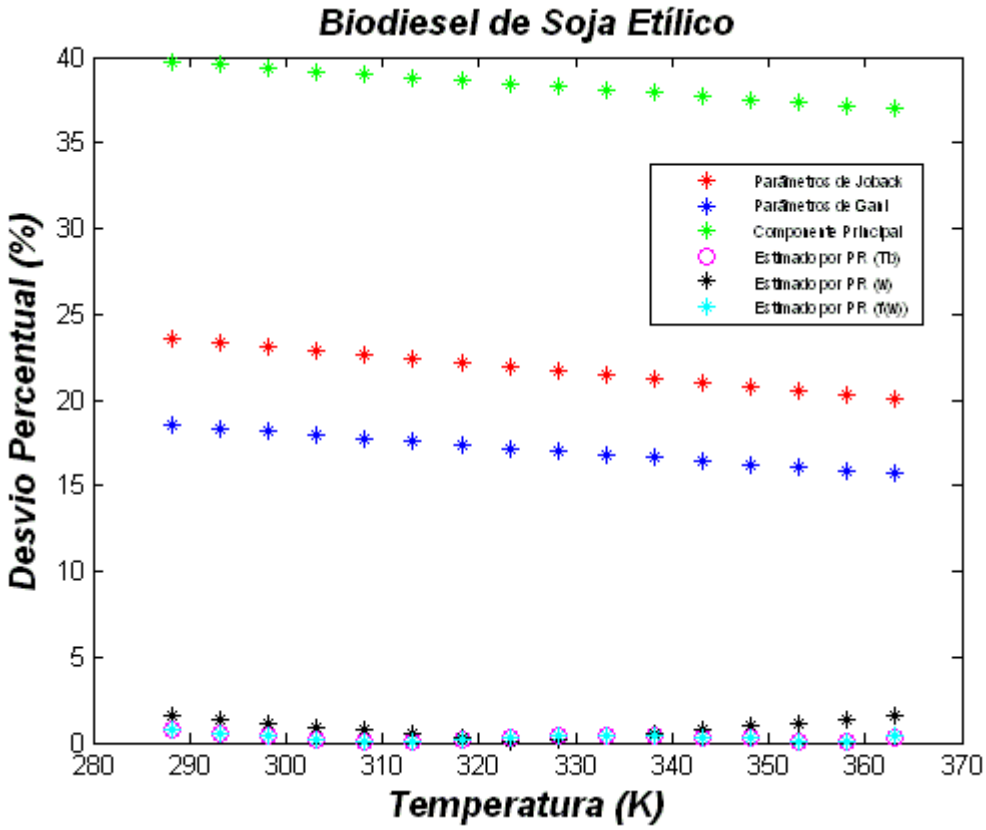


Figura 4.23 Desvio Percentual (equação 4.26) – SojaE

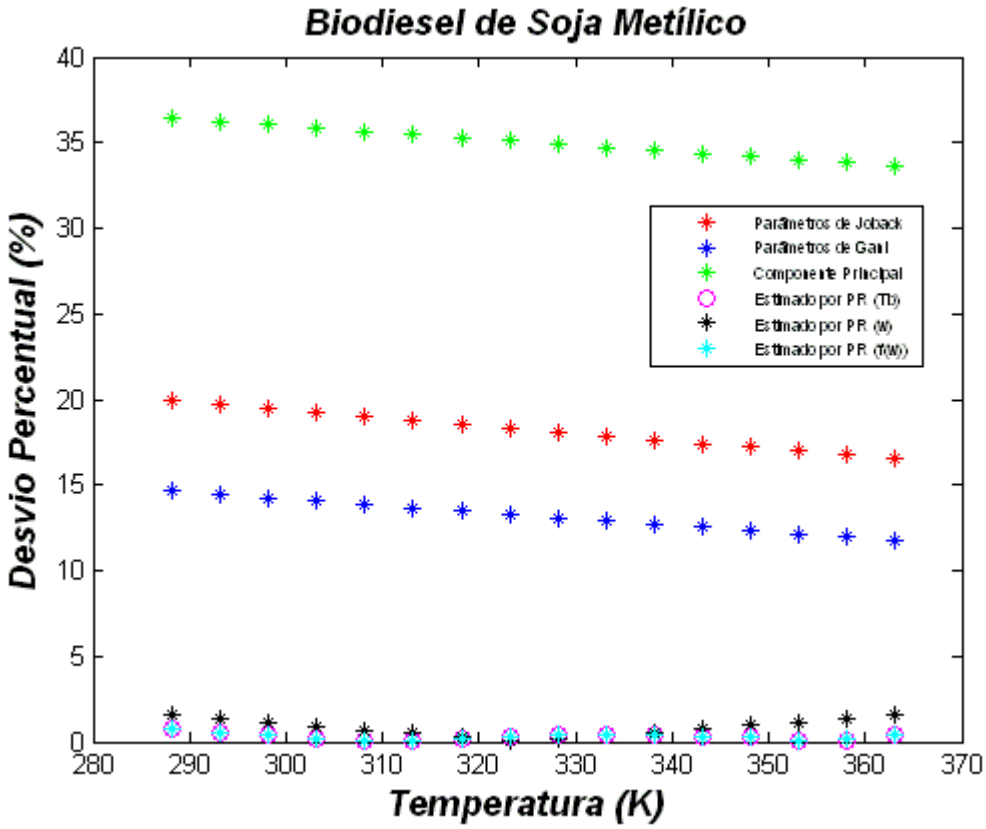


Figura 4.24 Desvio Percentual (equação 4.26) – SojaM

Para as estratégias 5 e 6, os desvios percentuais foram próximos de zero a partir de 310K, exceto para o biodiesel de Sebo Bovino Metílico, no qual o comportamento foi semelhante ao da estratégia 4.

4.3 Previsão da Dendidade por Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV)

Na tentativa de melhorar a predição da densidade, utilizou-se uma segunda equação de estado cúbica, a equação de *Peng-Robinson-Stryjek-Vera* (STRYJEK e VERA, 1986). Esta equação é uma modificação da equação proposta por Peng-Robinson originalmente, pela adição de um novo parâmetro (k_1).

Em PRSV ficam mantidas as equações 4.2 a 4.4, a modificação entra na função do parâmetro a com a temperatura, $\alpha(T_r)$, que passa a não depender somente da temperatura reduzida e do fator acêntrico, mas também de um novo parâmetro. As equações 4.27 a 4.29 mostram as modificações de $\alpha(T_r)$ para PRSV.

$$\alpha(T_r) = \left[1 + k(1 - T_r^{0,5}\right]^2 \quad (4.27)$$

$$k = k_0 + k_1\left(1 + T_r^{0,5}\right)(0,7 - T_r) \quad (4.28)$$

$$k_0 = 0,378893 + 1,4897153\, w - 0,17131848\, w^2 + 0,0196554\, w^3 \quad (4.29)$$

Esta modificação foi proposta por Stryjek e Vera (1986) por perceberem erros nas pressões de vapores em todas as temperaturas de compostos com altos valores de fator acêntrico estimados por PR, que é o caso das amostras de biodiesel. E a fim de melhorar previsão da densidade de líquidos.

Estratégia 7: Estimar por minimização da função objetivo 4.23 os parâmetros T_c, P_c, w e k_1 utilizando PRSV.

A estimação da temperatura crítica, pressão crítica, fator acêntrico e parâmetro k_1 para predizer a densidade molar de cada amostra de biodiesel foi realizada da mesma forma da estratégia 4, apenas substituindo-se a função $\alpha(T_r)$ de PR original pelas equações 4.27 a 4.29 propostas por Stryjek e Vera, 1986.

Os resultados da estratégia 7 são apresentados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico e parâmetro k_1 das amostras de biodiesel estimadas PRSV

Parâmetros	Algodão M	Coco M	Dendê M	Frango M	Mamona M	Bovino M	Soja E	Soja M
F. Objetivo	1251	7154	1425	1967	883	1416	1186	1256
Tc (K)	577,81	594,53	574,05	579,14	579,76	587,80	572,74	570,28
Pc (Pa)	1161237	1475546	1159349	1164642	1144528	1181096	1133131	1138022
w	1,2844	0,2335	1,3540	1,0999	1,2972	0,9300	1,4176	1,4971
k1	8,1631	18,0853	8,6878	9,4946	7,0927	8,8778	7,8246	8,0401

4.3.1 Comparação dos Resultados das Estratégias 4, 5, 6 e 7.

As Figuras 4.25 a 4.32 mostram as densidades molares medidas experimentalmente e as densidades molares preditas pelas estratégias 4, 5, 6 e 7 para cada temperatura. As Figuras 4.33 a 4.40 mostram os erros relativos percentuais de cada temperatura calculados pela equação 4.26.

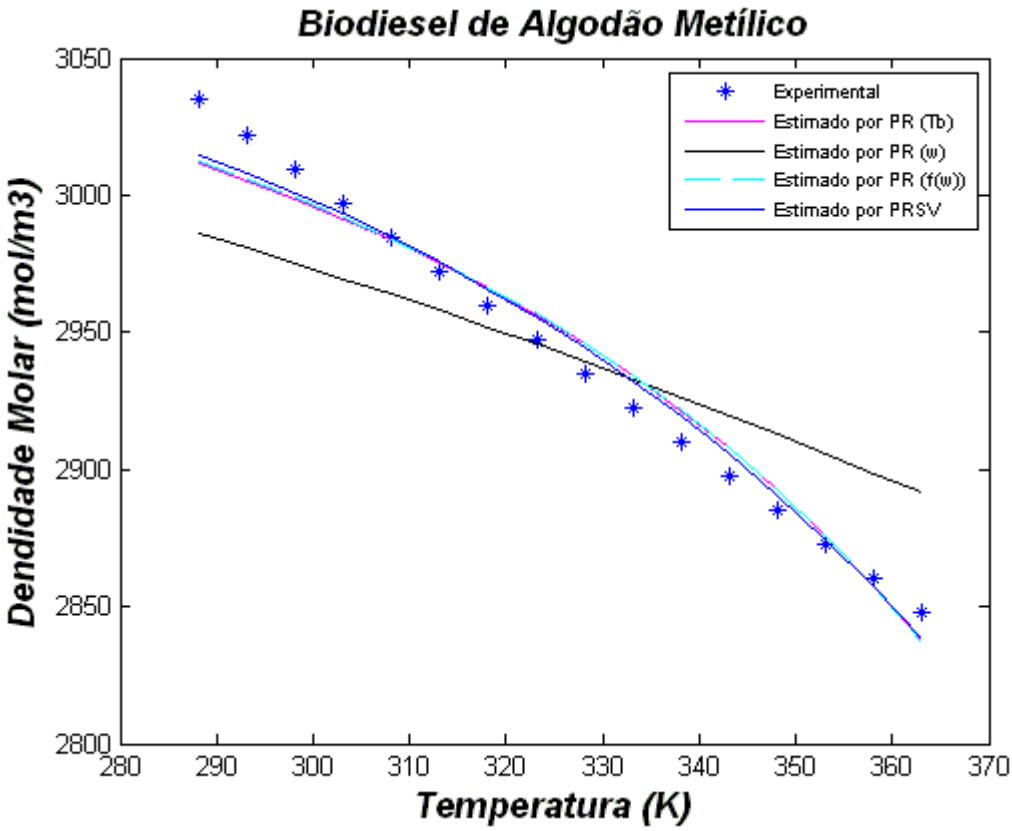


Figura 4.25 Dados experimentais e ajustes das estratégias 4, 5 e 6 por PR e 7 por PRSV - AlgodãoM.

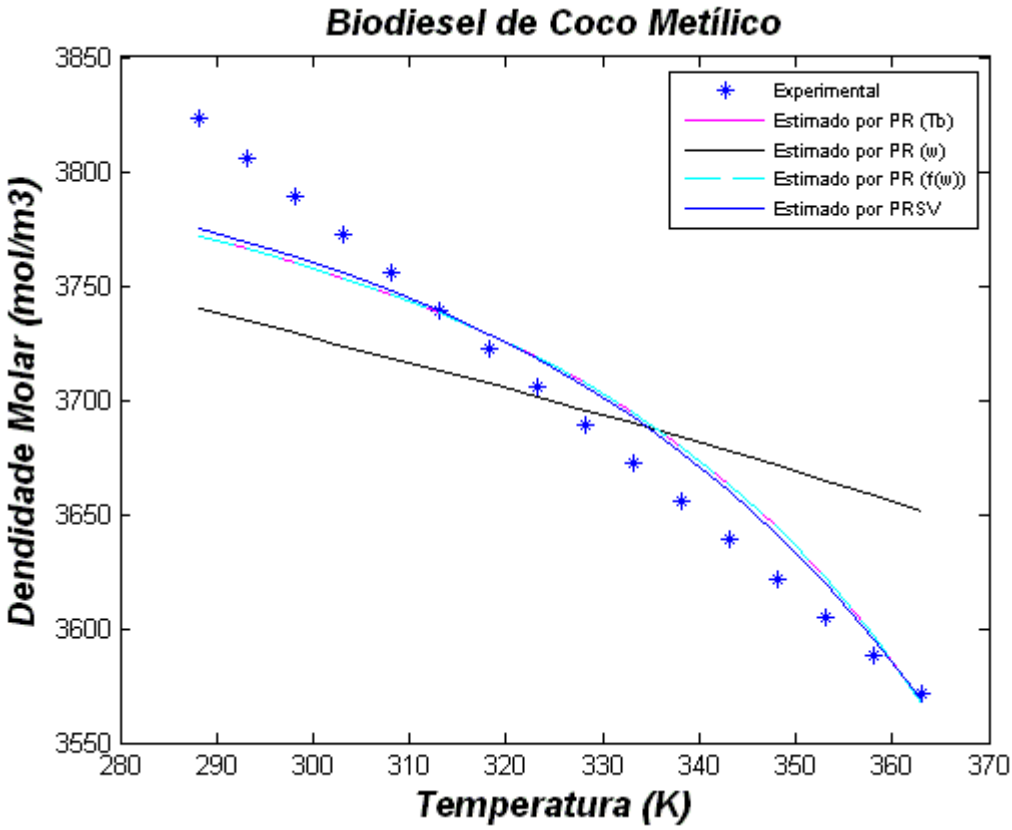


Figura 4.26 Dados experimentais e ajustes das estratégias 4, 5 e 6 por PR e 7 por PRSV - CocoM.

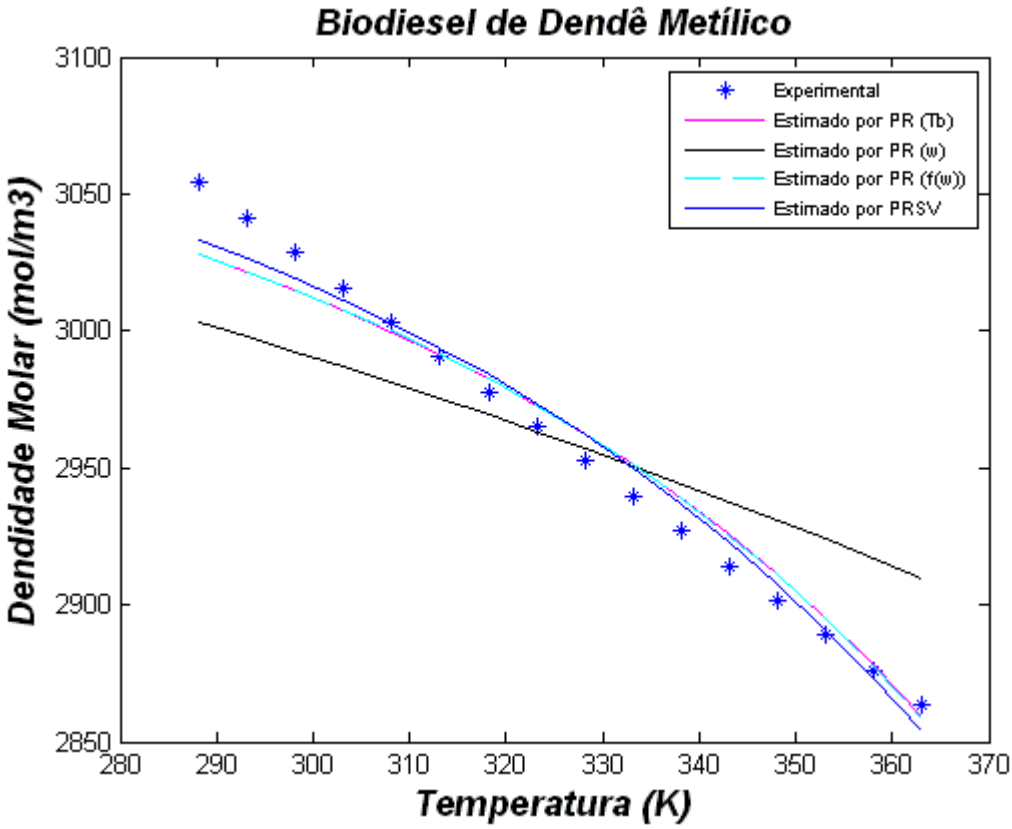


Figura 4.27 Dados experimentais e ajustes das estratégias 4, 5 e 6 por PR e 7 por PRSV - DendêM.

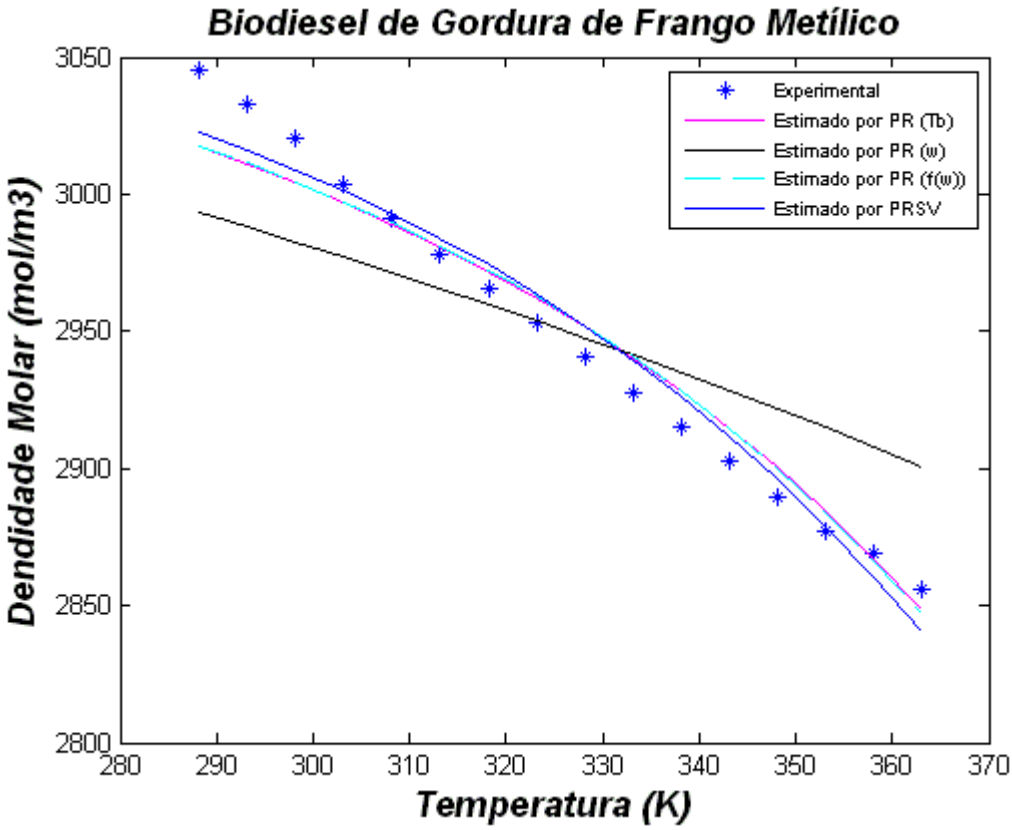


Figura 4.28 Dados experimentais e ajustes das estratégias 4, 5 e 6 por PR e 7 por PRSV - FrangoM.

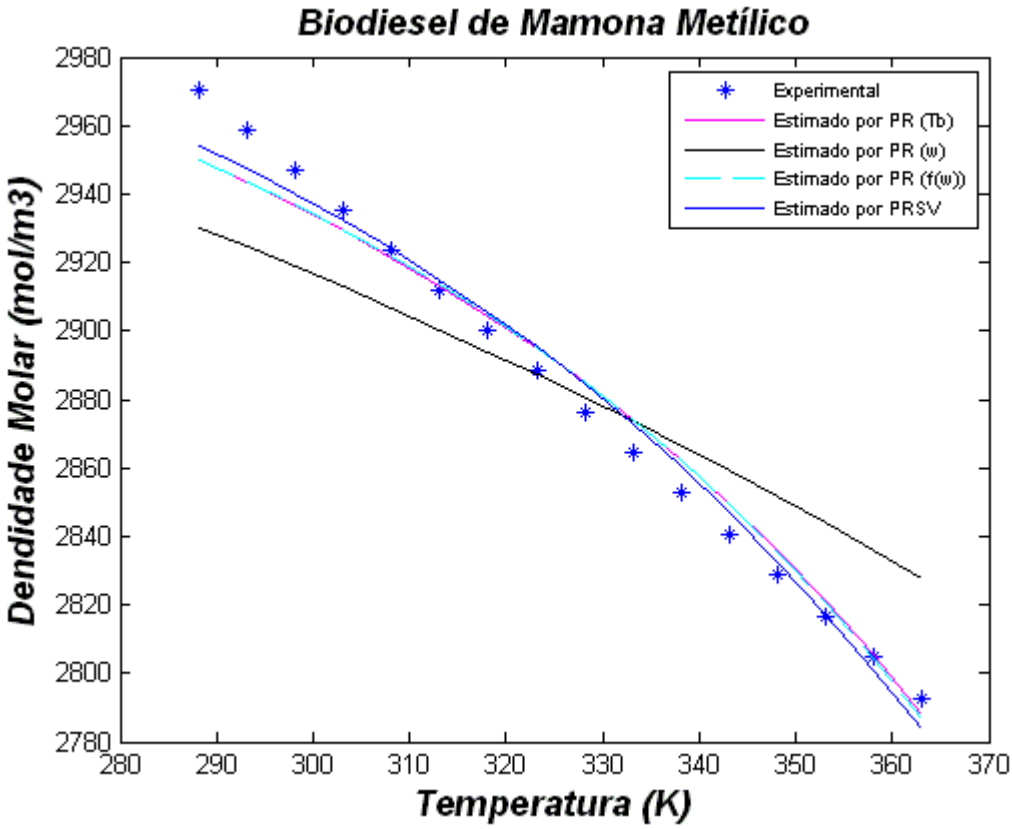


Figura 4.29 Dados experimentais e ajustes das estratégias 4, 5 e 6 por PR e 7 por PRSV - MamonaM.

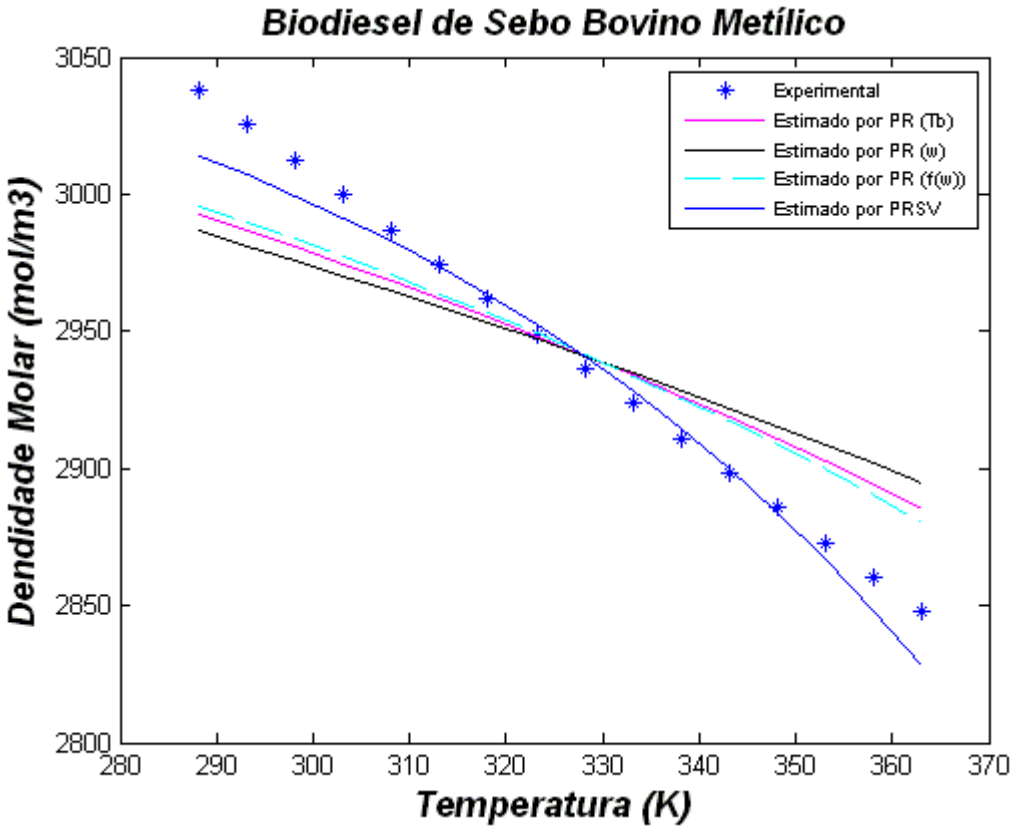


Figura 4.30 Dados experimentais e ajustes das estratégias 4, 5 e 6 por PR e 7 por PRSV - BovinoM.

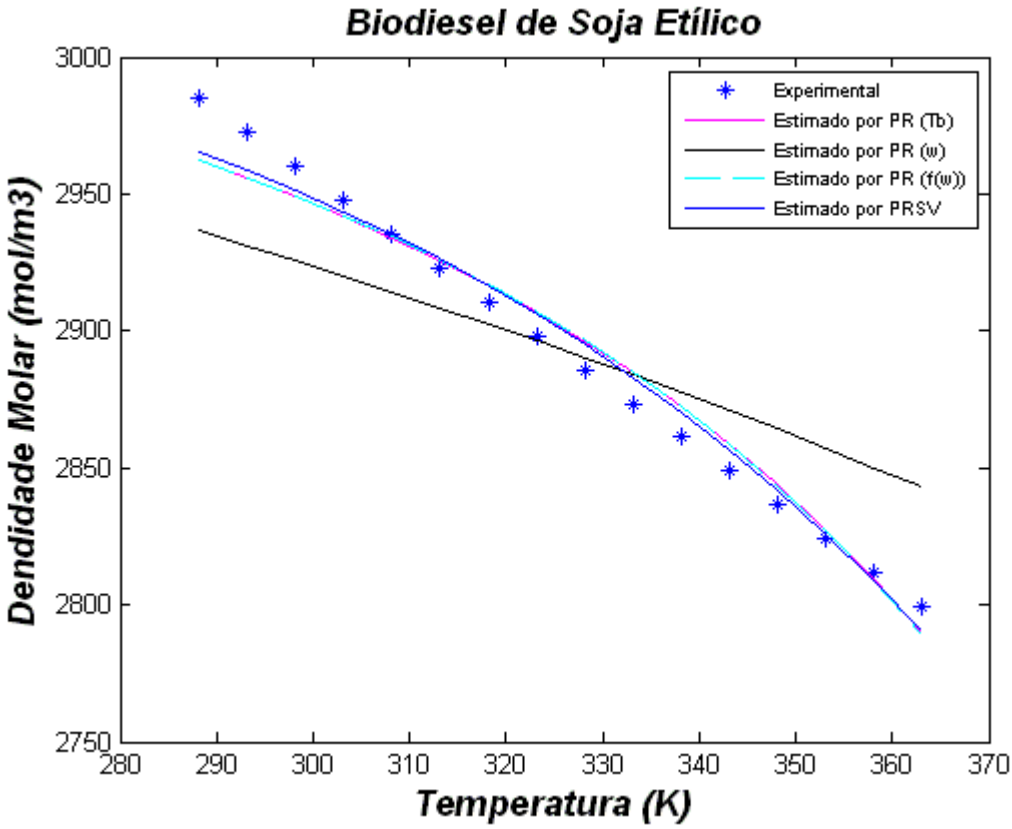


Figura 4.31 Dados experimentais e ajustes das estratégias 4, 5 e 6 por PR e 7 por PRSV - SojaE.

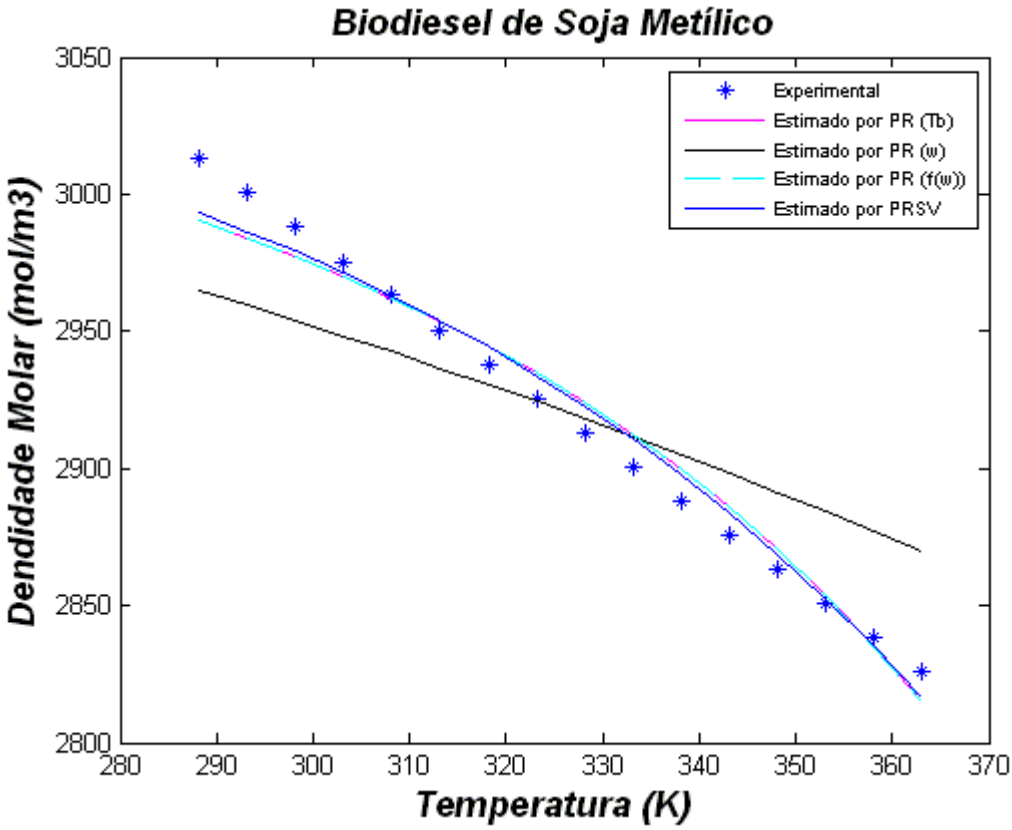


Figura 4.32 Dados experimentais e ajustes das estratégias 4, 5 e 6 por PR e 7 por PRSV - SojaM.

Analisando as figuras 4.33 a 4.40 percebe-se que as curvas das estratégias 5 (magenta), 6 (ciano descontínua) e 7 (azul) têm a mesma tendência. As duas primeiras são praticamente sobrepostas para todas as amostras de biodiesel, como já discutido nas seções anteriores, a última entretanto, nota-se uma pequena melhora na predição da densidade das amostras. Mas cabe aqui ressaltar se vale a pena o acréscimo de mais um parâmetro, dando mais complexidade à equação para tão pouca diferença.

Em relação ao biodiesel de Sebo Bovino entretanto, a estratégia 7 destaca-se significativamente. Neste caso a modificação na equação de PR proposta por Stryjek e Vera, 1986 melhorou muito a predição da densidade por uma equação de estado cúbica.

Em relação aos desvios percentuais, a estratégia 7 originou comportamento semelhante às demais estratégias (5 e 6). Acima de 310 K, os desvios foram próximos de zero, inferiores a 0,5% e a baixas temperaturas os erros foram um pouco maiores, mas não passaram de 0,8%, exceto para o biodiesel de coco metílico que o desvio atingiu pouco mais de 1%.

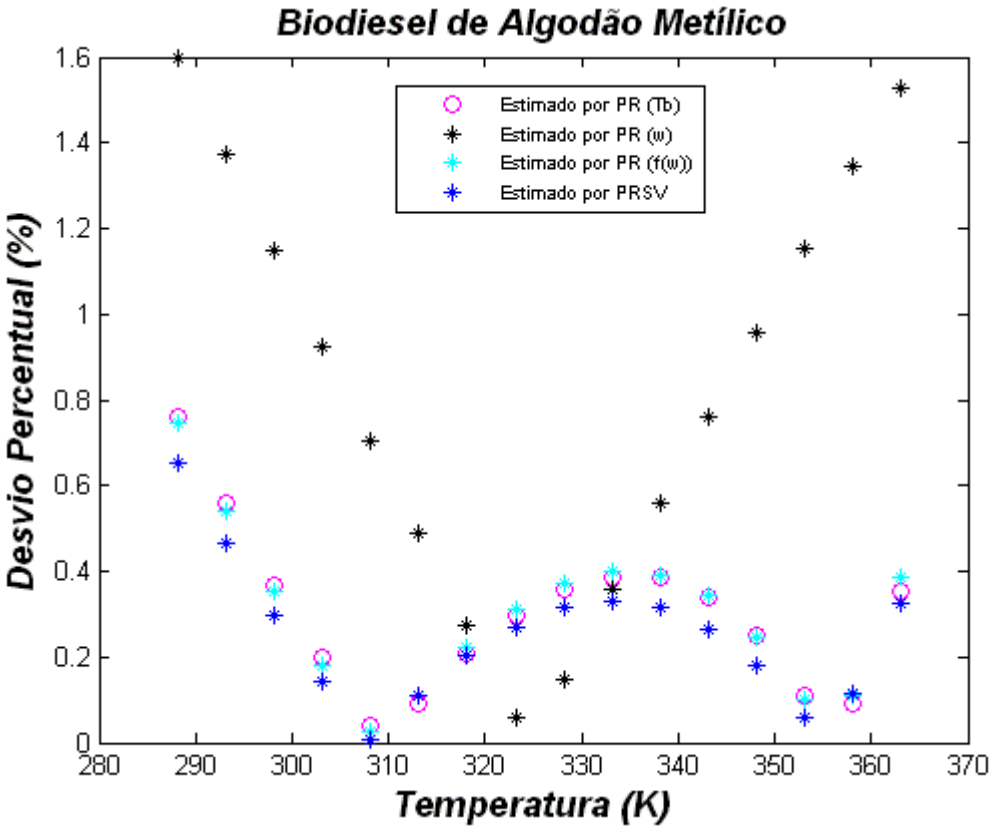


Figura 4.33 Desvio Percentual (equação 4.26) – AlgodãoM.

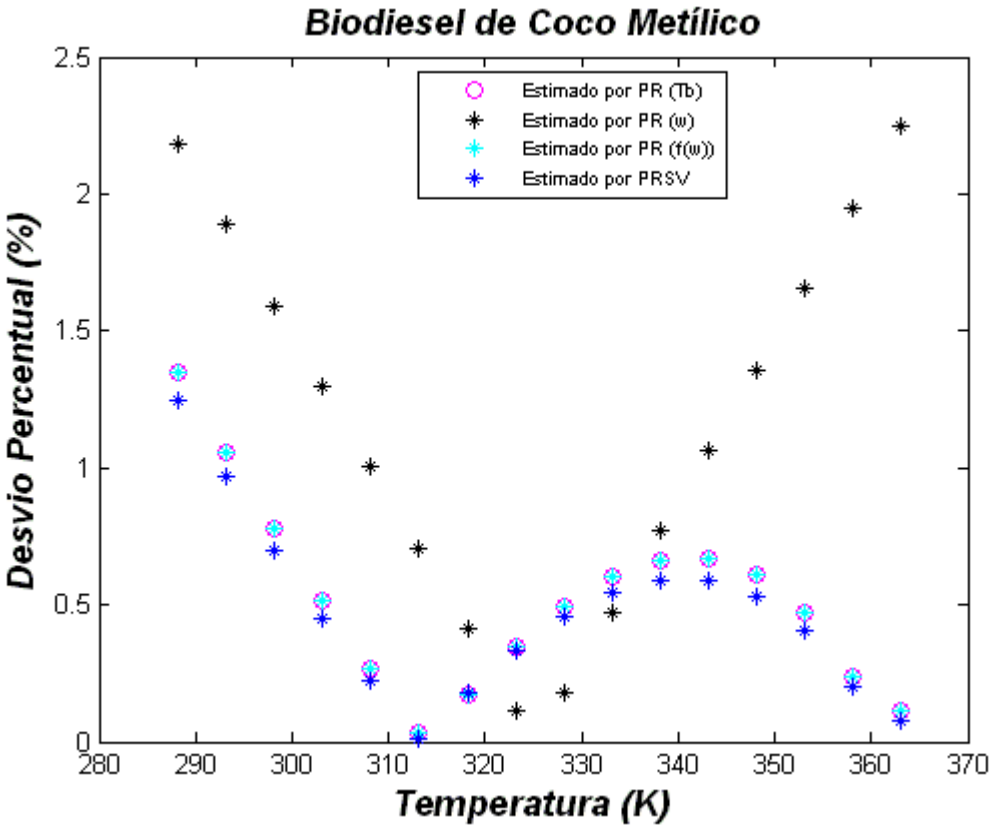


Figura 4.34 Desvio Percentual (equação 4.26) – CocoM.

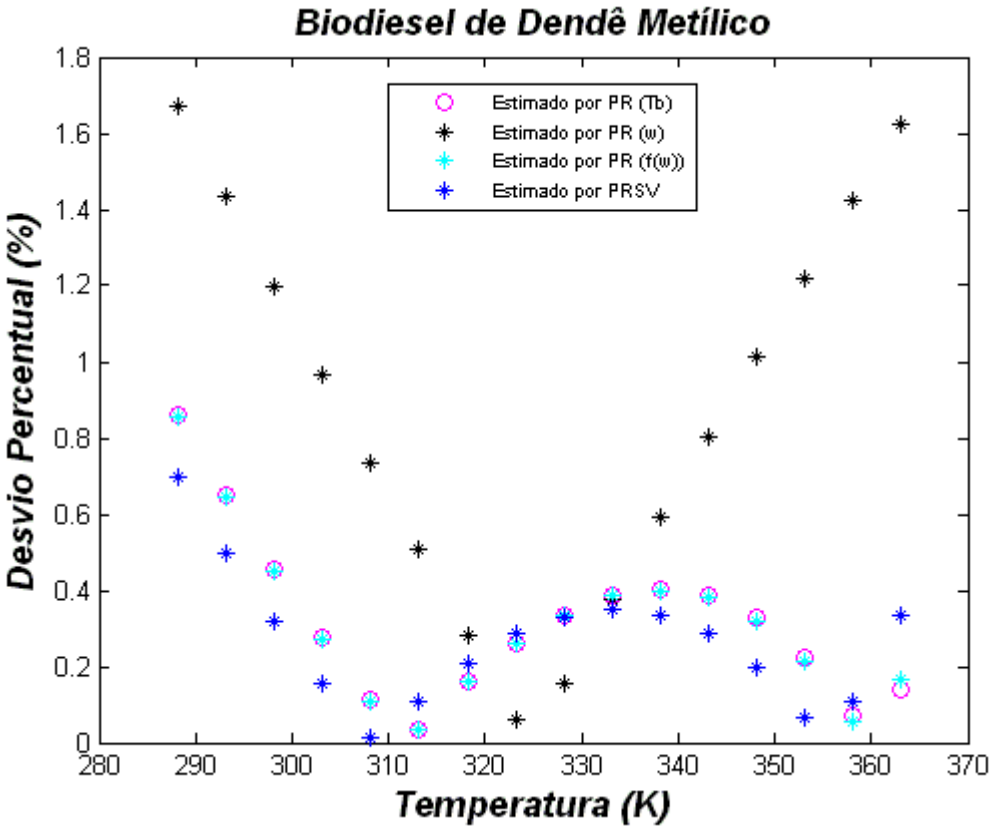


Figura 4.35 Desvio Percentual (equação 4.26) – DendêM.

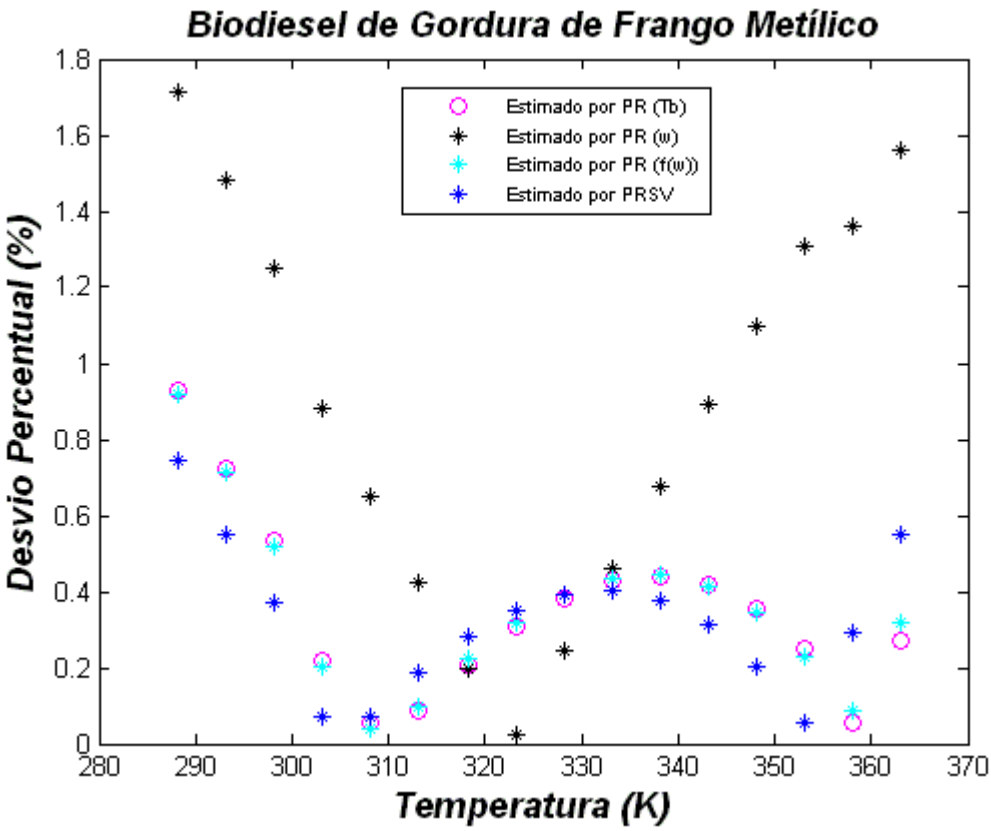


Figura 4.36 Desvio Percentual (equação 4.26) – FrangoM.

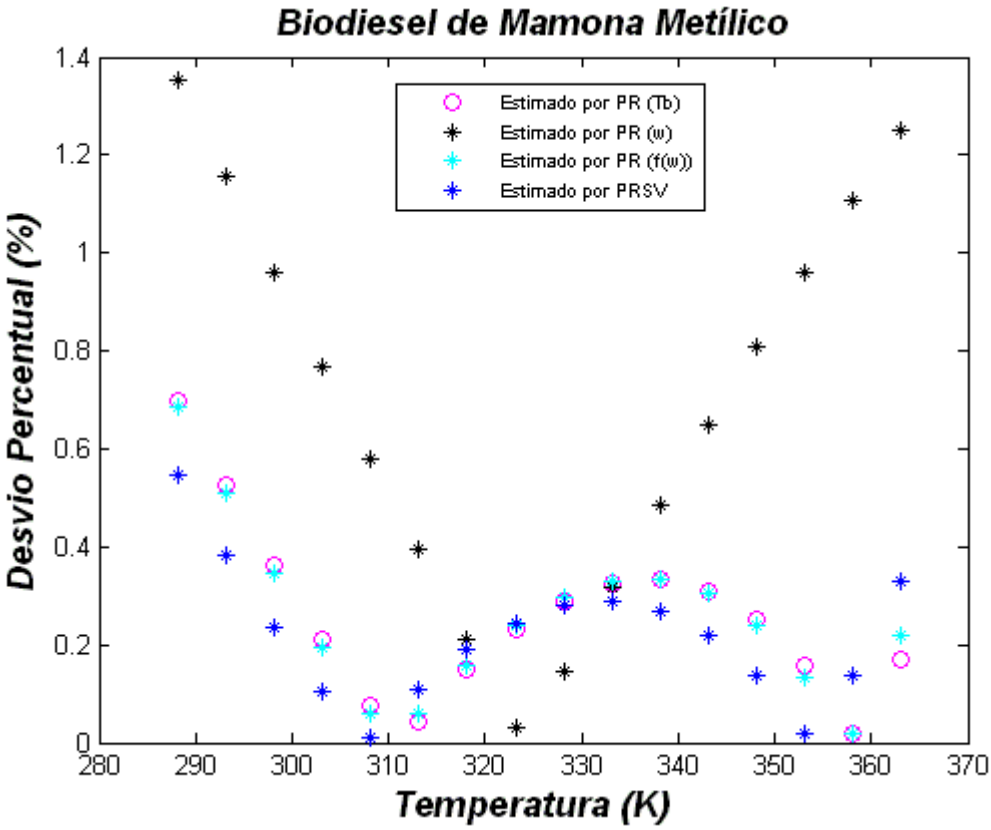


Figura 4.37 Desvio Percentual (equação 4.26) – MamonaM.

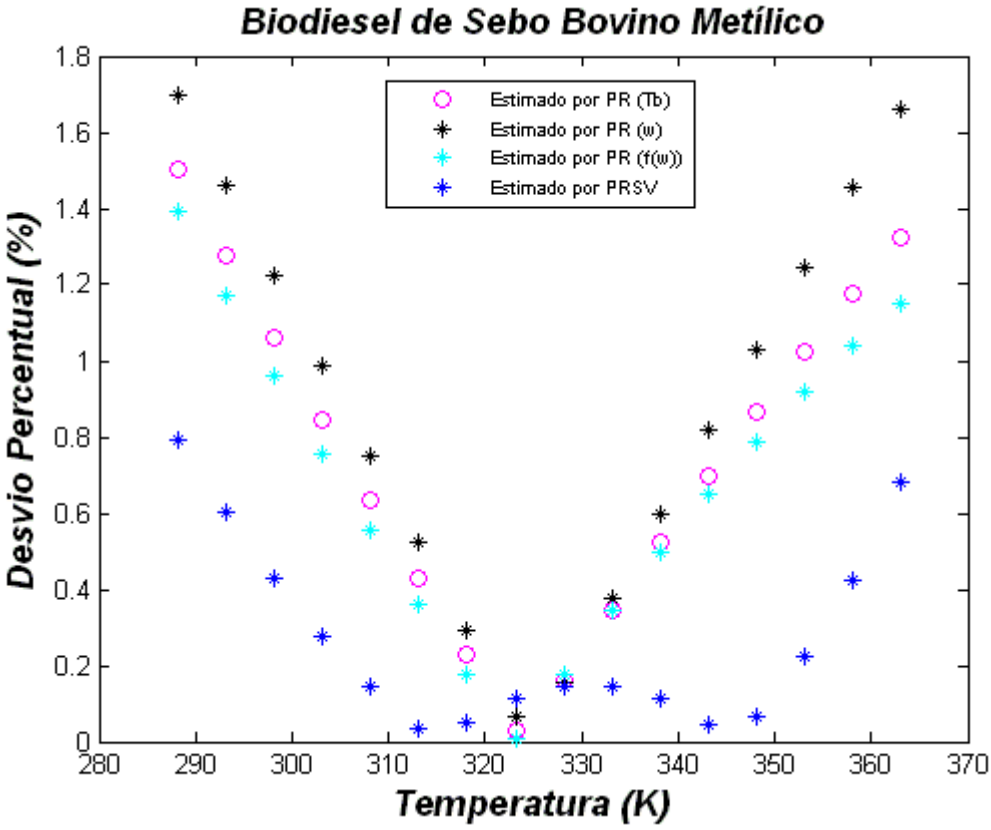


Figura 4.38 Desvio Percentual (equação 4.26) – BovinoM.

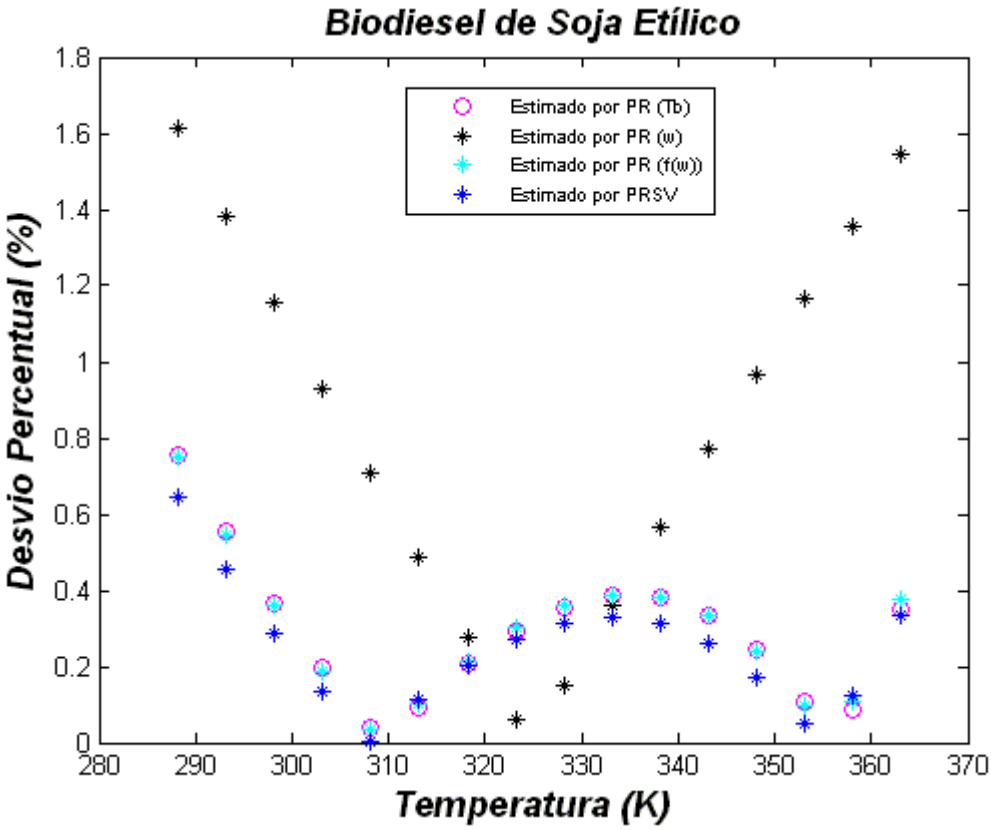


Figura 4.39 Desvio Percentual (equação 4.26) – SojaE.

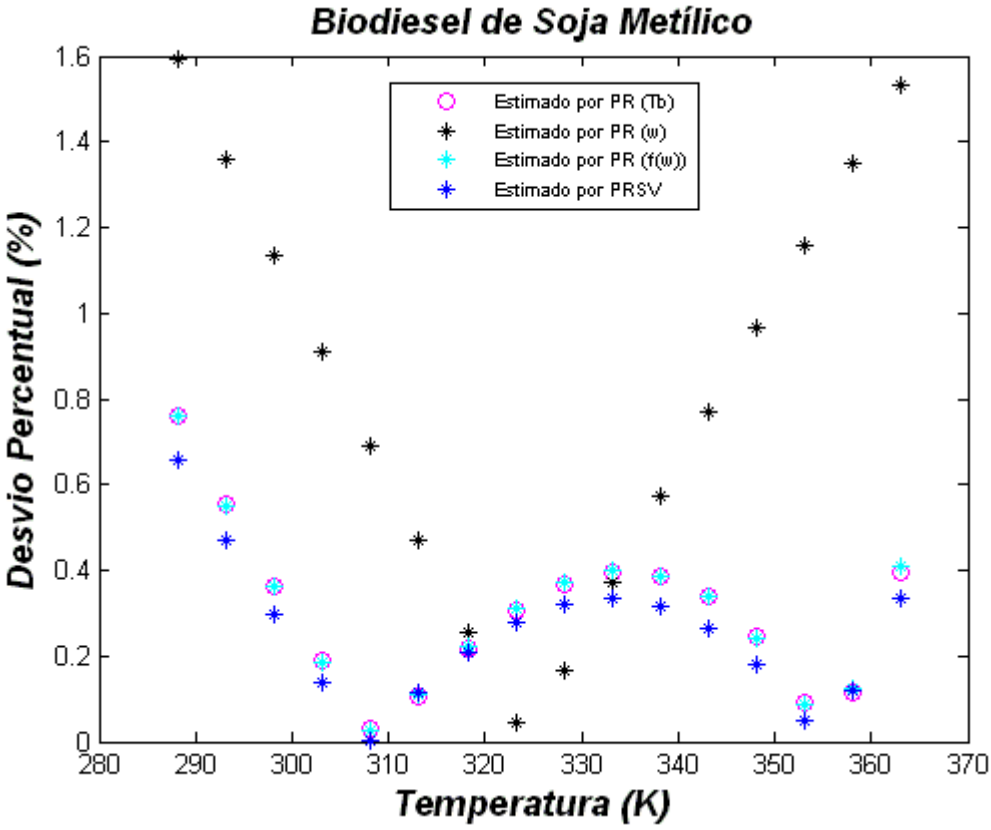


Figura 4.40 Desvio Percentual (equação 4.26) – SojaM.

É possível afirmar que as melhores estratégias foram aquelas que utilizaram os dados de densidade medidos experimentalmente para ajustar parâmetros de equações de estado cúbica. Entretanto não podemos descartar as estimativas por contribuição de grupo, pois elas foram essenciais para serem usadas como valores inicial nas estimativas de maior sucesso (5,6 e 7).

Dentre as duas equações testadas, a de PRSV (estratégia 7) originou melhores resultados de previsão de densidade de biodiesel para todas as amostras, mas na maioria dos casos os resultados foram equivalentes aos de PR nas estratégias 5 e 6.

As Figuras 4.41 a 4.48 mostram a relação entre a densidade estimada e a densidade medida experimentalmente para todas as temperaturas das 8 amostras de biodiesel utilizadas neste trabalho. Através da análise destas figuras é possível confirmar os melhores resultados de predição da densidade através da equação de PRSV. Entretanto, vale ressaltar que a utilização da equação de PR para prever a densidade do biodiesel através das estratégia 5 (T_c, P_c, T_b) e 6 (T_c, P_c, f(w)) também originou bons resultados para a densidade.

A Figura 4.46 mostrou que para a amostra de biodiesel de sebo bovino a predição da densidade pela equação de PRSV foi muito próxima da densidade medida experimentalmente. Os pontos correspondentes a esta estratégia (asteriscos azuis) se distribuem quase sobrepostos à diagonal.

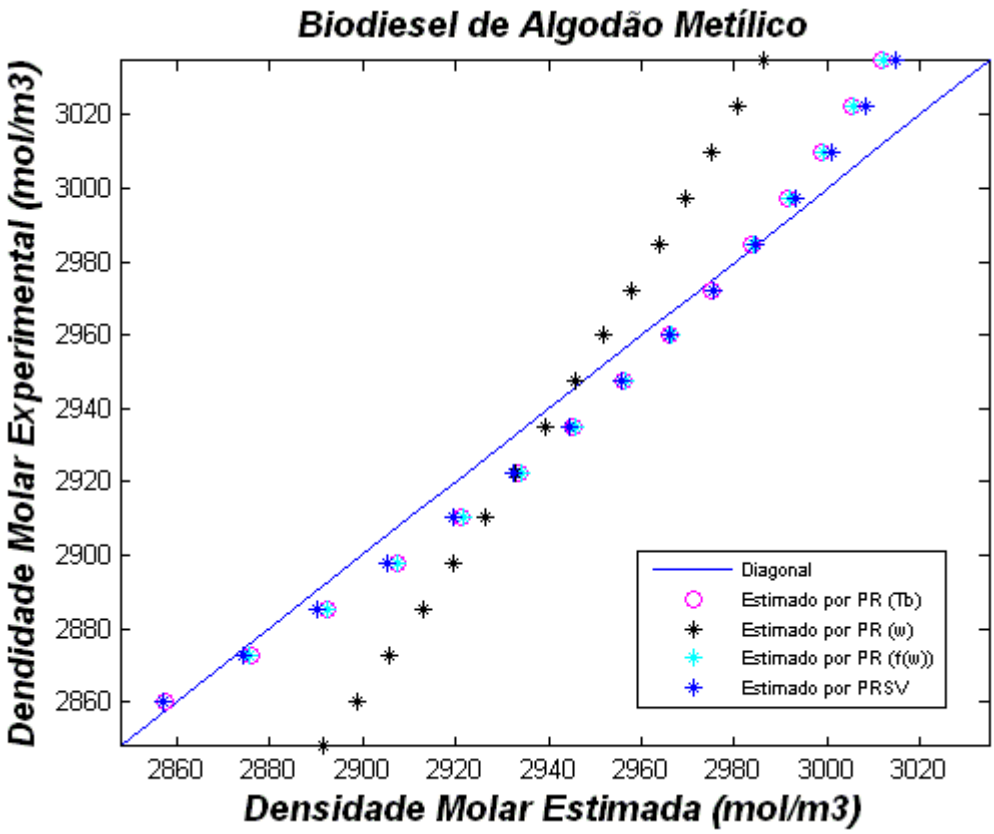


Figura 4.41 Densidade Molar Experimental versus Densidade Molar Estimada – AlgodãoM.

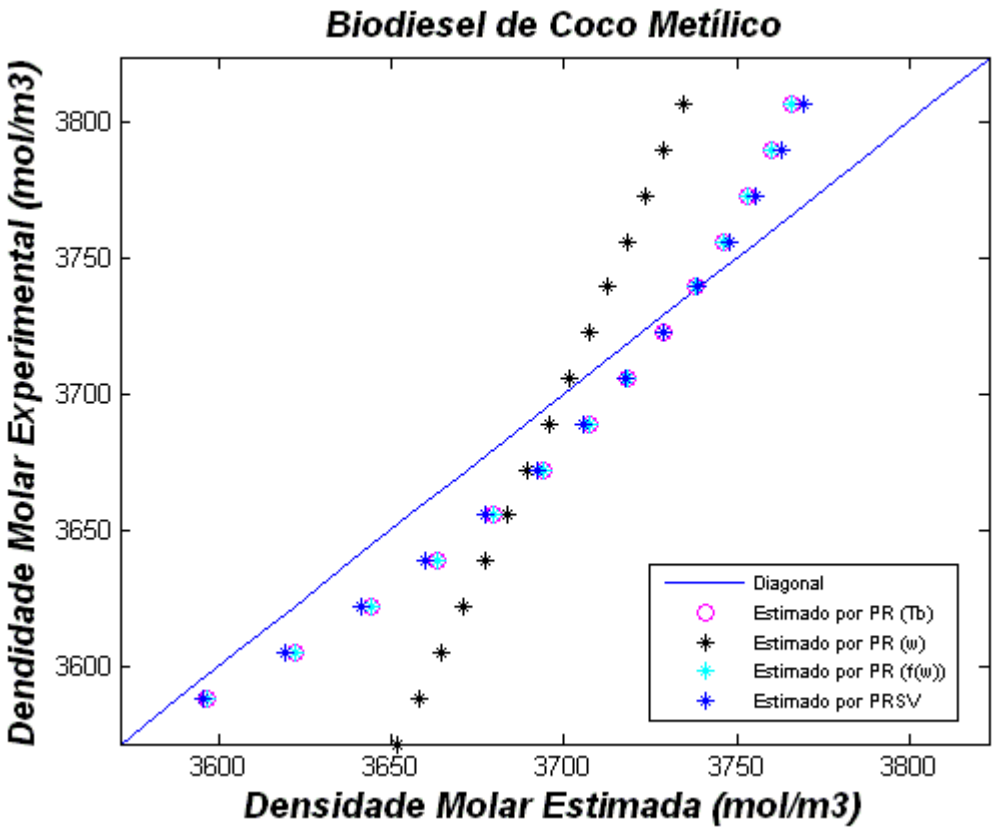


Figura 4.42 Densidade Molar Experimental versus Densidade Molar Estimada – CocoM.

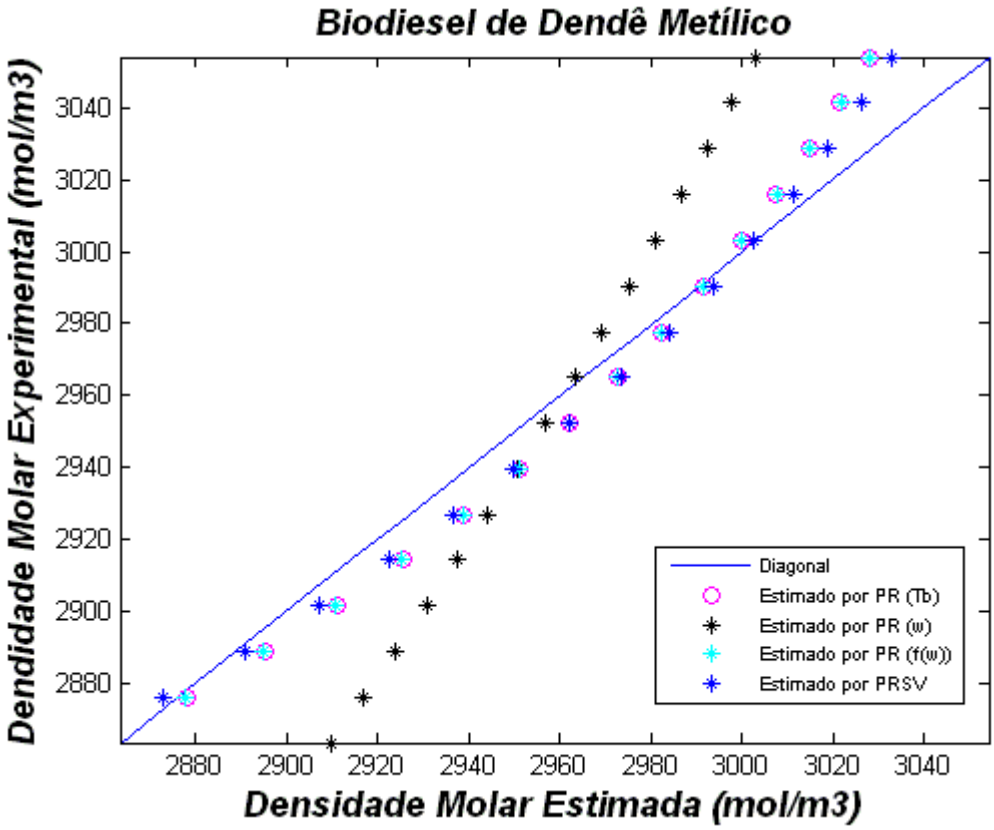


Figura 4.43 Densidade Molar Experimental versus Densidade Molar Estimada – DendêM.

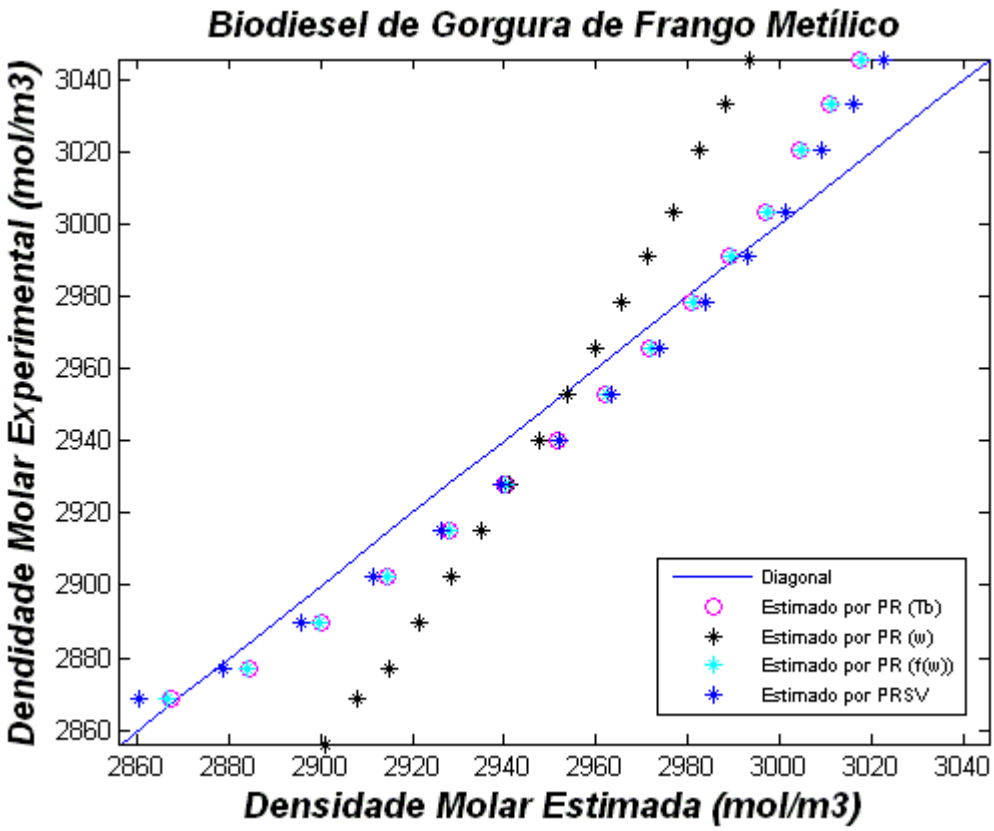


Figura 4.44 Densidade Molar Experimental versus Densidade Molar Estimada – FrangoM.

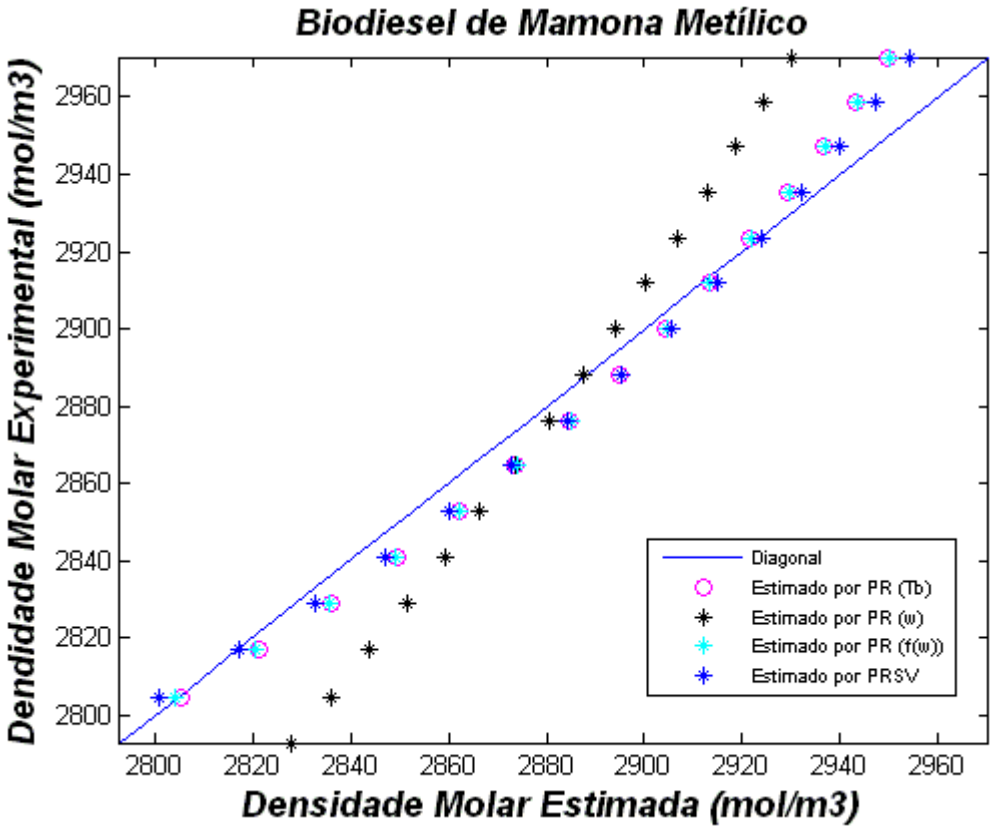


Figura 4.45 Densidade Molar Experimental versus Densidade Molar Estimada – MamonaM.

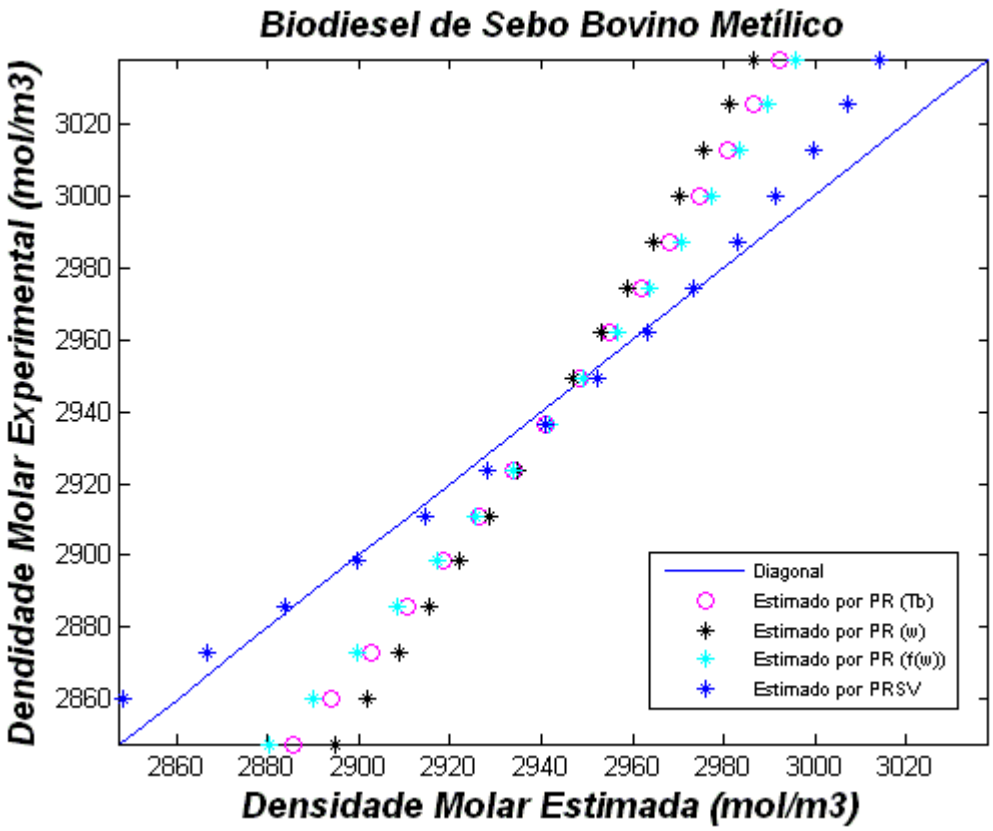


Figura 4.46 Densidade Molar Experimental versus Densidade Molar Estimada – BovinoM.

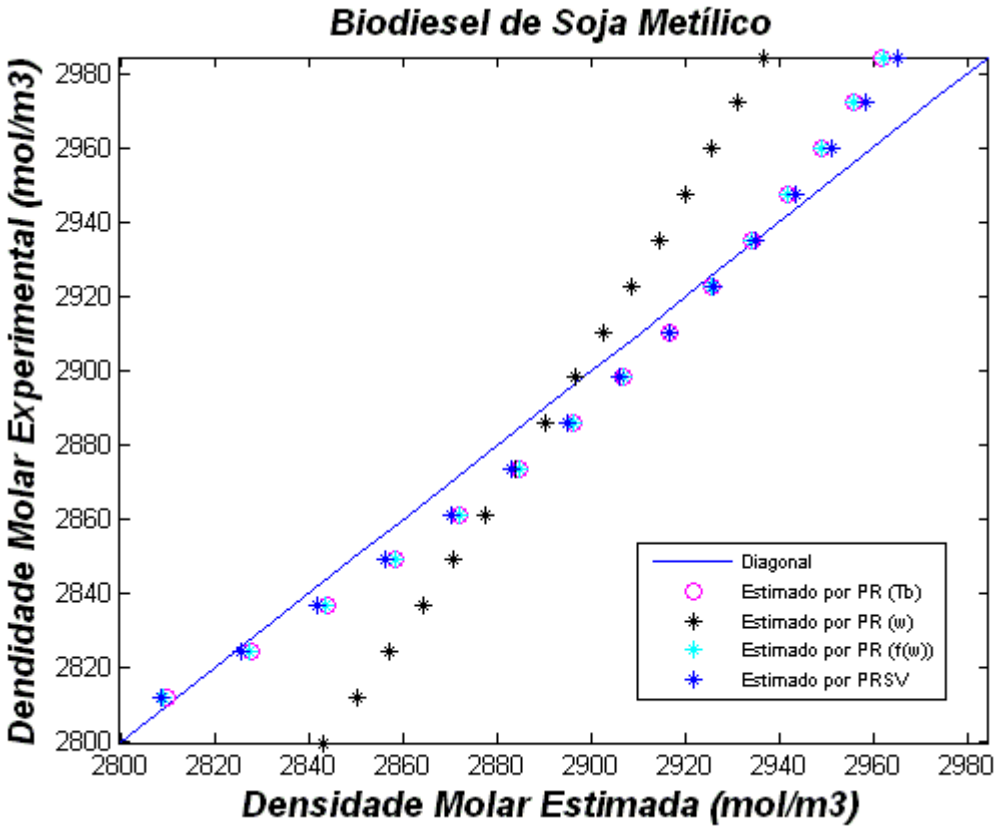


Figura 4.47 Densidade Molar Experimental versus Densidade Molar Estimada – SojaM.

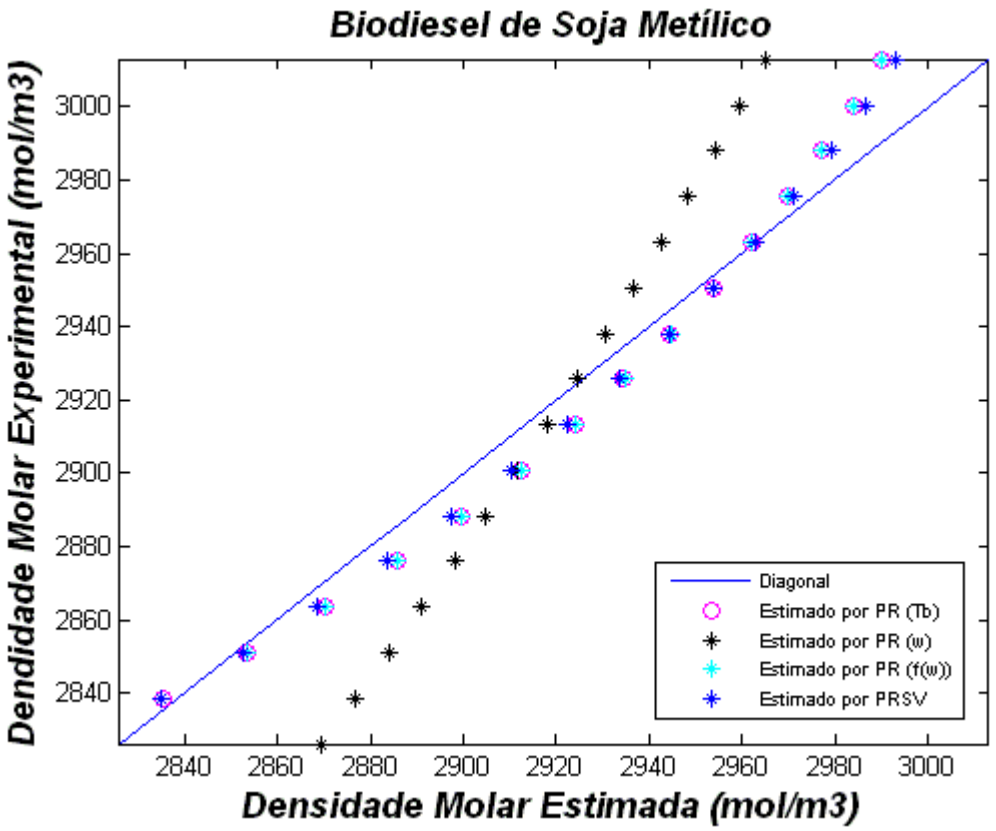


Figura 4.48 Densidade Molar Experimental versus Densidade Molar Estimada – SojaE.

A avaliação da real necessidade de usar PRSV ao invés de PR não pode ser pelos valores estimados de constantes críticas, pois é complicado medir estas propriedades experimentalmente (o biodiesel se decompõem antes de atingir as condições críticas), não sendo conhecidos seus valores reais. É preciso testar a previsão de outras propriedades utilizando estas equações, como por exemplo, a pressão de vapor destas amostras de biodiesel em diferentes temperaturas.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Foram obtidos dados experimentais de densidade de amostras de biodiesel em função da temperatura em um densímetro digital segundo a norma ASTM D4052, variando-se a temperatura de 15 a 90ºC com intervalo de 5ºC. As amostras foram de diferentes matérias-primas: biodiesel metílico de algodão, coco, dendê, gordura de frango, mamona, sebo bovino, soja; e biodiesel etílico de soja.

Os valores experimentais de densidade do biodiesel metílico de coco, de gordura de frango, de mamona e de sebo bovino em função da temperatura não foram encontrados anteriormente na literatura.

Foi observada relação inversamente proporcional entre a densidade e a temperatura de todas as amostras de biodiesel. O coeficiente angular dos modelos lineares foi o mesmo para todos os casos (-0,0007 g/cm^3 ºC), havendo variação apenas no coeficiente linear. O coeficiente de correlação linear foi próximo da unidade para o biodiesel de todas as matérias-primas, comprovando a boa representação da densidade em função da temperatura pelo modelo linear.

A equação de Peng-Robinson foi utilizada para prever a densidade através de 6 estratégias: estimando as propriedades críticas dos ésteres que compõem o biodiesel por modelos de contribuição de grupo de Gani e Joback e regra de mistura de Lee-Kesler para calcular as constantes críticas das amostras de biodiesel através da composição de ésteres encontrada por cromatografia gasosa; atribuindo as propriedades críticas estimadas por modelo de contribuição de grupo de Joback para o éster de maior composição molar às amostras de biodiesel; estimando as propriedades críticas e o fator acêntrico de cada amostra de biodiesel por minimização de função objetivo; estimando as propriedades críticas e a temperatura normal de ebulição de cada amostra de biodiesel por minimização de função objetivo; e estimando as propriedades críticas e o fator “f(w)” por minimização de função objetivo.

A equação de Peng-Robinson-Stryjek-Vera foi empregada para prever a densidade através da estimação da pressão e temperatura críticas, do fator acêntrico e o parâmetro k_1 de cada amostra de biodiesel.

As predições da densidade através das estratégias de estimação dos parâmetros por contribuição de grupo, utilizando PR, não deram bons resultados, os erros foram maiores que 10% para todas as amostras de biodiesel, mostrando que

por estas estratégias, a equação de estado não consegue prever a densidade com sucesso. Entretanto, a estimação das propriedades críticas e do fator acêntrico por contribuição de grupo foi de suma importância para servir como ponto de partida para as demais predições.

Os erros das predições por minimização da função objetivo utilizando PR foram menores que 2% para todas as temperaturas, destacando-se a utilização da equação de PR com estimação de T_c, P_c e T_b (estratégia 5) e T_c, P_c e fator "f(w)" (estratégia 6), nas quais os erros foram menores que 1%, exceto para o biodiesel de sebo bovino e de coco.

A melhor predição de densidade para todas as amostras de biodiesel foi utilizando a equação de PRSV, na qual os erros foram menores que 0,8%, exceto para o biodiesel de coco (erro da ordem de 1,2%).

Como sugestões para trabalhos futuros destacam-se:

1) Fazer um levantamento de dados experimentais de equilíbrio do sistema álcool reagente + biodiesel + glicerol para cada amostra de biodiesel das diferentes matérias primas utilizada neste trabalho;
2) Tentar prever o equilíbrio do sistema álcool reagente + biodiesel + glicerol pelas equações de estado desenvolvidas neste trabalho, PR e PRSV, que puderam descrever a densidade do biodiesel em função da temperatura de modo eficiente;
3) Medir dados experimentais de pressão de vapor do biodiesel e dos ésteres para poder utilizar outras equações de estado para representar a densidade;
4) Representar a densidade de óleos vegetais pelos métodos empregados neste trabalho;
5) Representar a densidade dos ésteres que compõem o biodiesel pelos métodos empregados neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALPTEKIN, E., CANAKCI, M. **Determination of the density and the viscosities of biodiesel– diesel fuel blends.** Renewable Energy, v. 33, p. 2623–2630, 2008.

ANP, site. Disponível em www.anp.gov.br. Acesso em 27/01/2010.

ARAÚJO, G. S., CARVALHO, R. H. R., de SOUSA, E. M. B. D. **Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco (Cocos nucifera L.) Bruto.** 2nd International Workshop Advances in Clean Production. São Paulo, 2009.

BAHADUR, N. P., BOOCOCK, D. G. B., KONAR, S. K. **Liquid Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipid and Canola Oil: Evaluation of Fuel Properties.** Energy & Fuels, v. 9, p. 248-256, 1995.

BAROUTIAN, S., AROUA, M. K., RAMAN, A. A. A., SULAIMAN, N. M. N. **Density of Palm Oil-Based Methyl Ester.** J. Chem. Eng. Data, v. 53, p. 877–880, 2008a

BAROUTIAN, S., AROUA, M. K., RAMAN, A. A. A., SULAIMAN, N. M. N. **Estimation of Vegetable Oil-Based Ethyl Esters Biodiesel Densities Using Artificial Neural Networks.** Journal of Applied Sciences, v. 8, n.17, p. 3005-3011, 2008b.

BAROUTIAN, S., AROUA, M. K., RAMAN, A. A. A., SULAIMAN, N. M. N. **Prediction of Palm Oil-Based Methyl Ester Biodiesel Density Using Artificial Neural Networks. Journal of Applied Science** v. 8, n. 10, p. 1938-1943, 2008c.

BAROUTIAN, S., AROUA, M. K., RAMAN, A. A. A., SULAIMAN, N. M. N. **Densities of Ethyl Esters Produced from Different Vegetable Oils.** J. Chem. Eng. Data v. 53, p. 2222–2225, 2008d.

BASHA, S. A., RAJA GOPAL, K., JEBARAJ, S. **A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance.** Renewable and Sustainable Energy Reviews v. 13, p. 1628–1634, 2009

BENJUMEA, P., AGUDELO, J., AGUDELO, **A. Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends**. Fuel v. 87, p. 2069–2075, 2008

CHENG, L., CHENG, Y., YEN, S., CHEN, J. **Application of UNIQUAC and SVM to ultrafiltration for modeling ternary mixtures of oil, FAME and methanol.** Chemical Engineering Science v. 64, p. 5093 – 5103, 2009

CHISTI, Y. **Biodiesel from microalgae.** Biotechnology Advances v. 25, p. 294–306, 2007.

CLEMENTS, L. D. **Blending rules for formulating biodiesel fuel.** Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources, Proceedings of the Third Liquid Fuel Conference. Nashville, TN, p. 44-53, 1996.

CONCEIÇÃO, M. M., CANDEIA, R. A., SILVA, F. C., BEZERRA, A. F., FERNANDES JR, V. J., SOUZA, A. G. **Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel.** Renewable and Sustainable Energy Reviews v. 11, p. 964–975, 2007.

COSTA NETO, P.R., ROSSI, L., ZAGONEL, G., RAMOS, L. **Producão de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras.** Quim. Nova v. 23, p. 531–537, 2000.

DEMIRBAS, A. **Progress and recent trends in biodiesel fuels.** Energy Conversion and Management v. 50, p. 14–34, 2008.

DZIDA, M., PRUSAKIEWICZ, P. **The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel.** Fuel, v. 87, p. 1941–1948, 2008

FELIZARDO, P., M. CORREIA, J. N., RAPOSO, I., MENDES, J. F., BERKEMEIER, R., BORDADO, J. M. **Production of biodiesel from waste frying oils.** Waste Management v. 26, p. 487–494, 2006.

FERREIRA, O., BRIGNOLE, E. A., MACEDO, E. A. **Modelling of phase equilibria for associating mixtures using an equation of state.** J. Chem. Thermodynamics v. 36, p. 1105–1117, 2004.

FRANÇA, B. B. **Equilíbrio Líquido-Líquido De Sistemas Contendo Biodiesel De Mamona + Glicerina + Álcool.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FROEHNER, S. , LEITHOLD, J., LIMA JÚNIOR, L. F. **Transesterificação de Óleos Vegetais: Caracterização por Cromatografia em Camada Delgada e Densidade.** Quim. Nova v. 30, n. 8, p. 2016-2019, 2007.

GOMES, L. F. S. **Potencial de Produção de Biodiesel a partir do Óleo de Frango nas Cooperativas no Oeste do Paraná.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2005.

GOODRUM, J. W., EITCMAN, M. A. **Physical Properties of low molecular weight triglycerides for the development of bio-diesel fuel models**. Bioresource Technology v. 56, p. 55-60, 1996.

HEGEL, P., ANDREATTA, A., PEREDA, S., BOTTINI, S., BRIGNOLE, E. A. **High pressure phase equilibria of supercritical alcohols with triglycerides, fatty esters and cosolvents.** Fluid Phase Equilibria v. 266, p. 31–37, 2008.

HUANG, G., CHEN, F., WEI, D., ZHANG, X., CHEN, G. **Biodiesel production by microalgal biotechnology.** Applied Energy v. 87, p. 38–46, 2010.

HUBER, M. L., LEMMON, E. W., KAZAKOV, A., OTT, L. S., BRUNO, T. J. **Model for the Thermodynamic Properties of a Biodiesel Fuel.** Energy & Fuels v. 23, p. 3790–3797, 2009.

KUMAR, M. S., KERIHUEL, A., BELLETTRE, J., TAZEROUT, M. **Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel – Part 2: Engine test analysis.** Fuel v. 85, p. 2646–2652, 2006.

LIMA, A. S., BUARQUE, H. L. B. **Comparação Entre Métodos De Contribuição De Grupos Na Estimativa De Constantes Críticas.** II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa/PB, 2007.

LIMA, P., C., R.; **O Biodiesel no Brasil e no Mundo e o Potencial do Estado da Paraíba.** Consultoria Legislativa, 2007.

LIMA, P., C., R.; **O biodiesel e a inclusão social.** Consultoria Legislativa, 2004.

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

MACHADO, Y. L., ALBUQUERQUE, M. C. G., FIRMIANO, L. R., PARENTE JR, E. J. S., TORRES, A. E. B., AZEVEDO, D. C. S., CAVALCANTE JR, C .L. **Blends de Biodiesel Usando Diferentes Fontes de Biomassa.** 1º Congresso Brasileiro de Tecnologia de Biodiesel: Artigos Técnico Científicos, v. 2, p. 268-271, 2006.

Manual de Produtos Químicos. Site da Companhia Ambiental do estado de São Paulo. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br. Acesso em: 15/12/2009.

MITTELBACH, M. **Diesel Fuel Derived from Vegetable Oil, VI: Specifications and Quality Control of Biodiesel.** Bioresource Technology, v. 56, p. 7-11, 1996.

MORAES, M. S. A. Biodiesel de Sebo: **Avaliação de Propriedades e Testes de Consumo em Motor a Diesel.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008

BAHADUR, N. P., BOOCOCK, D. G. B., KONAR, S. K. **Liquid Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipid and Canola Oil: Evaluation of Fuel Properties.** Energy & Fuels, v. 2, p. 248-256, 1995.

NDIAYE, P.M., FRANCESCHI, E., OLIVEIRA, D., DARIVA, C., TAVARES, F.W., OLIVEIRA J. V., **Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures.** J. of Supercritical Fluids, v. 37 p. 29–37, 2006.

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.

OLIVEIRA, M. B., VARANDA, F. R., MARRUCHO, I. M., QUEIMADA, A. J., COUTINHO, J. A. P. **Prediction of Water Solubility in Biodiesel with the CPA Equation of State.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 47 p. 4278–4285, 2008.

PENA, M. V., AZEVEDO, F. F. M., ARAÚJO, M. E. **Cálculo do Equilíbrio de Fases de Constituintes da Transesterificação Enzimática de Óleos Vegetais em Dióxido de Carbono Pressurizado.** 1º Congresso Brasileiro de Tecnologia de Biodiesel: Artigos Técnico Científicos, v. 2, p. 235-240, 2006.

PEZZO, C. R., AMARAL, W. A. N**. O papel do Brasil no estabelecimento do mercado internacional de biocombustíveis**. Revista USP - Pensando o futuro: ciências biológicas. Edusp, n.75. set. a nov p.18-31 São Paulo, 2007.

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

PORTELA, H. E. **Avaliação Técnico-Econômica de um Empreendimento Produtivo de Biodiesel.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

POUSA, G.P.A.G., SANTOS, A.L.F., SUAREZ, P.A.Z. **History and policy of biodiesel in Brazil.** Energy Policy, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.

RAHIMPOUR, M. R., LOTFINEJAD, M. **A comparison of auto-thermal and conventional methanol synthesis reactor in the presence of catalyst deactivation.** Chemical Engineering and Processing, v. 47, p. 2121–2130, 2008.

RATLEDGE, C. **Microorganisms for lipids.** Acta Biotechnologica, v. 11, n. 5, p. 429 – 438, 1991.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., SHERWOOD, T.K. **The Properties of Gases and Liquids**. 4ª Edição. McGraw-Hill, New York, 1987

Resolução ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.

SARAF, S., THOMAS, B. **Influence of Feedstock and Process Chemistry on Biodiesel Quality.** Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection, v. 85, n. B5, p. 360–364, 2007.

SHAHID, E. M., JAMAL, Y. **A review of biodiesel as vehicular fuel.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 12, p. 2484–2494, 2008.

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

Site da National Center for Biotechnology Information (NCBI). Disponível em: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound. Acesso em: 01/12/2009.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica de Engenharia Química**. 7ª Edição. LTC, Rio de Janeiro, 2007.

SPENCER, C. F., DANNER, R. P. **Improved equation for prediction of saturated liquid density.** Journal of Chemical Engineering Data, v. 17, p. 236-241, 1972.

STRYJEK, R. VERA, J. H. **PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 64, p. 323-333, 1986.

TAT, M. E., VAN GERPEN, J. H. **The Specific Gravity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuel.** JAOCS v. 77, n. 2, 2000.

TATE, R. E., WATTS, K. C., ALLEN, C. A. W., WILKIE, K. I. **The densities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300ºC.** Fuel, v. 85, p. 1004–1009, 2006.

TSAI, W. T., LIN, C., YEH, C. **An analysis of biodiesel fuel from waste edible oil in Taiwan.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 11, p. 838–857, 2007.

VENY, H., BAROUTIAN, S., AROUA, M. K. HASAN, M., RAMAN, A. A., SULAIMAN, N. M. N. **Density of Jatropha curcas Seed Oil and its Methyl Esters: Measurement and Estimations.** Int J Thermophys, v. 30, p. 529–541, 2009.

VICENTE, G., L. BAUTISTA, F., RODRÍGUEZ, R., GUTIÉRREZ, F. J., SÁDABA, I., RUIZ-VÁZQUEZ, R. M., TORRES-MARTÍNEZ, S., GARRE, V. **Biodiesel production from biomass of an oleaginous fungus.** Biochemical Engineering Journal, v. 48, p. 22–27, 2009.

ZAHER, F. A., MEGAHED, O. A. EL KINAWY, O. S. **Utilization of Used Frying Oil as Diesel Engine Fuel.** Energy Sources, v. 25, p. 819–826, 2003.

APÊNDICE 1

Serão apresentados no apêndice 1 os programas computacionais, desenvolvidos em ambiente Matlab para fazer a minimização das estratégias 4, 5, 6 e 7, além dos programas para confecção dos gráficos. Como exemplo somente o biodiesel de soja metílico será apresentado.

Programa Principal para a Estratégia 4:

```
% Dissertapção de mestrado - Estimação de Parâmetros Termodinâmicos de
% Biodiesel
% Raquel Massad

clear all
clc
warning off

global R Texp Pexp roexp alfa beta

% Dados experimentais (dados obtidos de experimentos no Ladeq):
% Biodiesel de Soja Metílico - doação Donato
Tcelsius=[14.99 20.01 25.00 30.03 35.00 40.01 45.01 50.01 55.01 60.00 65.01
70.00 75.00 80.01 85.01 89.98];
romed=[0.88059 0.87691 0.87327 0.86960 0.86597 0.86233 0.85869 0.85505
0.85141 0.84778 0.84415 0.84052 0.83688 0.83324 0.82960 0.82598];
MM=292.26;
Pexp=[1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5
1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5];

% Tcelsius = [Celsius]
% romed = [g/cm3]
% MM = [g/mol]
% P = [Pa]

N=length(Tcelsius);

% Conferindo tamanhos:
size(Tcelsius);
size(romed);

% Transformação de unidades
Texp=Tcelsius+273.15;
roexp=romed*1e6;
roexp=roexp/MM;

% Definindo a Cúbica:
alfa=1+(2)^(1/2);
beta=-1+(2)^(1/2);
R=8.314;

% Chute para teta:
teta0=[701.95529007 1400039.6773 0.9]';
```

```
np=length(teta0);

%Minimização da Função Objetivo
opcao=optimset('MaxFunEvals',10000000,'MaxIter',2000000);
[teta]=fminsearch('estimasojaM',teta0,opcao);
```

Função auxiliar para a Estratégia 4:

```
function [erro] = estimasojaM(teta)

global R Texp Pexp roexp alfa beta
T=Texp;
P=Pexp;

Tc=teta(1);
Pc=teta(2);
w=teta(3);

fii=(1+(0.37464+1.54226*w-0.26992*w^2)*(1-sqrt(T./Tc))).^2;
a=((0.45724*((R*Tc)^2))/Pc)*fii;
b=(0.07780*R*Tc)/Pc;
p1=a*b-R*T*alfa*beta*(b^2)-alfa*beta*P*(b^3);
p2=R*T*alfa*b-R*T*beta*b-a+alfa*P*(b^2)-beta*P*(b^2)+beta*alfa*P*(b^2);
p3=R*T+b*P-alfa*b*P+beta*b*P;
p4=-P;

for i=1:length(p1)
    rot=roots([p1(i) p2(i) p3(i) p4(i)]);
    j=find(rot<0);
    rot(j)=nan;
    s=abs(imag(rot));
    ss=find(s>0);
    rot(ss)=nan;
    rol(i)=min(rot);
end

erro=(rol-roexp).^2;
erro=sum(erro);

erro1=rol-roexp;
erro2=(erro1./roexp)*100;


figure(1)
plot(Texp,roexp,'*',Texp,rol,'-r')
xlabel('Temperatura
(K)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
ylabel('Dendidade Molar
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
legend('Experimental','Estimado por PR')

figure(2)
plot(rol,roexp,'*',roexp,roexp)
xlabel('Densidade Molar Estimada por PR
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
```

```
ylabel('Dendidade Molar Experimental
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);

figure(3)
plot(Texp,erro1,'*')
xlabel('Temperatura
(K)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
ylabel('Desvio
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);

figure(4)
plot(Texp,erro2,'*')
xlabel('Temperatura
(K)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
ylabel('Desvio
Percentual','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);

erro

end
```

Programa Principal para a Estratégia 5:

```
% Dissertapção de mestrado - Estimação de Parâmetros Termodinâmicos de
% Biodiesel
% Raquel Massad

clear all
clc
warning off

global R Texp Pexp roexp alfa beta

% Dados experimentais (dados obtidos de experimentos no Ladeq):
% Biodiesel de Soja Metílico - doação Donato
Tcelsius=[14.99 20.01 25.00 30.03 35.00 40.01 45.01 50.01 55.01 60.00 65.01
70.00 75.00 80.01 85.01 89.98];
romed=[0.88059 0.87691 0.87327 0.86960 0.86597 0.86233 0.85869 0.85505
0.85141 0.84778 0.84415 0.84052 0.83688 0.83324 0.82960 0.82598];
MM=292.26;
Pexp=[1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5
1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5];

% Tcelsius = [Celsius]
% romed = [g/cm3]
% MM = [g/mol]
% P = [Pa]

N=length(Tcelsius);

% Conferindo tamanhos:
size(Tcelsius);
```

```
size(romed);

% Transformação de unidades
Texp=Tcelsius+273.15;
roexp=romed*1e6;
roexp=roexp/MM;

% Definindo a Cúbica:
alfa=1+(2)^(1/2);
beta=-1+(2)^(1/2);
R=8.314;

% Chute para teta:
teta0=[701.95529007 1400039.6773 666.30272483]';


np=length(teta0);

%Minimização da Função Objetivo
opcao=optimset('MaxFunEvals',10000000,'MaxIter',2000000);
[teta]=fminsearch('estimasojaM',teta0,opcao);
```

Função auxiliar para a Estratégia 5:

```
function [erro] = estimasojaM(teta)

global R Texp Pexp roexp alfa beta
T=Texp;
P=Pexp;

Tc=teta(1);
Pc=teta(2);
Tb=teta(3);

tetai=Tb/Tc;
a1=-log(Pc/1e5)-5.97214+6.09648*(tetai^(-1))+1.28862*log(tetai)-
0.169347*(tetai^6);
b1=15.2518-15.6875*(tetai^(-1))-13.4721*log(tetai)+0.43577*(tetai^6);
w=a1/b1;

fii=(1+(0.37464+1.54226*w-0.26992*w^2)*(1-sqrt(T./Tc))).^2;
a=((0.45724*((R*Tc)^2))/Pc)*fii;
b=(0.07780*R*Tc)/Pc;
p1=a*b-R*T*alfa*beta*(b^2)-alfa*beta*P*(b^3);
p2=R*T*alfa*b-R*T*beta*b-a+alfa*P*(b^2)-beta*P*(b^2)+beta*alfa*P*(b^2);
p3=R*T+b*P-alfa*b*P+beta*b*P;
p4=-P;

for i=1:length(p1)
    rot=roots([p1(i) p2(i) p3(i) p4(i)]);
    j=find(rot<0);
    rot(j)=nan;
    s=abs(imag(rot));
    ss=find(s>0);
    rot(ss)=nan;
    rol(i)=min(rot);
end
```

```
erro=(rol-roexp).^2;
erro=sum(erro);

erro1=rol-roexp;
erro2=(erro1./roexp)*100;


figure(1)
plot(Texp,roexp,'*',Texp,rol,'-r')
xlabel('Temperatura
(K)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
ylabel('Dendidade Molar
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
legend('Experimental','Estimado por PR')

figure(2)
plot(rol,roexp,'*',roexp,roexp)
xlabel('Densidade Molar Estimada por PR
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
ylabel('Dendidade Molar Experimental
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);

figure(3)
plot(Texp,erro1,'*')
xlabel('Temperatura
(K)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
ylabel('Desvio
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);

figure(4)
plot(Texp,erro2,'*')
xlabel('Temperatura
(K)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
ylabel('Desvio
Percentual','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);

erro

end
```

Programa Principal para a Estratégia 6:

```
% Dissertapção de mestrado - Estimação de Parâmetros Termodinâmicos de
% Biodiesel
% Raquel Massad

clear all
clc
warning off
```

```
global R Texp Pexp roexp alfa beta

% Dados experimentais (dados obtidos de experimentos no Ladeq):
% Biodiesel de Soja Metílico - doação Donato
Tcelsius=[14.99 20.01 25.00 30.03 35.00 40.01 45.01 50.01 55.01 60.00 65.01
70.00 75.00 80.01 85.01 89.98];
romed=[0.88059 0.87691 0.87327 0.86960 0.86597 0.86233 0.85869 0.85505
0.85141 0.84778 0.84415 0.84052 0.83688 0.83324 0.82960 0.82598];
MM=292.26;
Pexp=[1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5
1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5];

% Tcelsius = [Celsius]
% romed = [g/cm3]
% MM = [g/mol]
% P = [Pa]

N=length(Tcelsius);

% Conferindo tamanhos:
size(Tcelsius);
size(romed);

% Transformação de unidades
Texp=Tcelsius+273.15;
roexp=romed*1e6;
roexp=roexp/MM;

% Definindo a Cúbica:
alfa=1+(2)^(1/2);
beta=-1+(2)^(1/2);
R=8.314;

% Chute para teta:
teta0=[701.9559 1400043.087 -8.51127]';


np=length(teta0);

%Minimização da Função Objetivo
opcao=optimset('MaxFunEvals',10000000,'MaxIter',2000000);
[teta]=fminsearch('estimasojaMf',teta0,opcao);
```

Função auxiliar para a Estratégia 6:

```
function [erro] = estimasojaMf(teta)

global R Texp Pexp roexp alfa beta
T=Texp;
P=Pexp;

Tc=teta(1);
Pc=teta(2);
f=teta(3);

fii=(1+(f)*(1-sqrt(T./Tc))).^2;
a=((0.45724*((R*Tc)^2))/Pc)*fii;
```

```
b=(0.07780*R*Tc)/Pc;
p1=a*b-R*T*alfa*beta*(b^2)-alfa*beta*P*(b^3);
p2=R*T*alfa*b-R*T*beta*b-a+alfa*P*(b^2)-beta*P*(b^2)+beta*alfa*P*(b^2);
p3=R*T+b*P-alfa*b*P+beta*b*P;
p4=-P;

for i=1:length(p1)
    rot=roots([p1(i) p2(i) p3(i) p4(i)]);
    j=find(rot<0);
    rot(j)=nan;
    s=abs(imag(rot));
    ss=find(s>0);
    rot(ss)=nan;
    rol(i)=min(rot);
end
num2str(rol)
erro=(rol-roexp).^2;
erro=sum(erro);

erro1=rol-roexp;
erro2=(erro1./roexp)*100;


% figure(1)
% plot(Texp,roexp,'*',Texp,rol,'-r')
% xlabel('Temperatura
(K)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% ylabel('Dendidade Molar
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% legend('Experimental','Estimado por PR')
%
% figure(2)
% plot(rol,roexp,'*',roexp,roexp)
% xlabel('Densidade Molar Estimada por PR
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% ylabel('Dendidade Molar Experimental
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
%
% figure(3)
% plot(Texp,erro1,'*')
% xlabel('Temperatura
(K)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% ylabel('Desvio
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
%
% figure(4)
% plot(Texp,erro2,'*')
% xlabel('Temperatura
(K)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% ylabel('Desvio
Percentual','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
```

```
erro

end
```

Programa Principal para a Estratégia 7:

```
% Dissertapção de mestrado - Estimação de Parâmetros Termodinâmicos de
% Biodiesel
% Raquel Massad

clear all
clc
warning off

global R Texp Pexp roexp alfa beta

% Dados experimentais (dados obtidos de experimentos no Ladeq):
% Biodiesel de Soja Metílico - doação Donato
Tcelsius=[14.99 20.01 25.00 30.03 35.00 40.01 45.01 50.01 55.01 60.00 65.01
70.00 75.00 80.01 85.01 89.98];
romed=[0.88059 0.87691 0.87327 0.86960 0.86597 0.86233 0.85869 0.85505
0.85141 0.84778 0.84415 0.84052 0.83688 0.83324 0.82960 0.82598];
MM=292.26;
Pexp=[1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5
1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5];


% Tcelsius = [Celsius]
% romed = [g/cm3]
% MM = [g/mol]
% P = [Pa]

N=length(Tcelsius);

% Conferindo tamanhos:
size(Tcelsius);
size(romed);

% Transformação de unidades
Texp=Tcelsius+273.15;
roexp=romed*1e6;
roexp=roexp/MM;

% Definindo a Cúbica:
alfa=1+(2)^(1/2);
beta=-1+(2)^(1/2);
R=8.314;

% Chute para teta:
teta0=[701.95529007 1400039.6773 1.1387 9.2664]';


np=length(teta0);

%Minimização da Função Objetivo
opcao=optimset('MaxFunEvals',10000000,'MaxIter',2000000);
[teta]=fminsearch('estimasojaM',teta0,opcao);
```

Função auxiliar para a Estratégia 7:

```
function [erro] = estimasojaM(teta)

global R Texp Pexp roexp alfa beta
T=Texp;
P=Pexp;

Tc=teta(1);
Pc=teta(2);
w=teta(3);
k1=teta(4);

k0=0.378893+1.4897153*w-0.17131848*w^2+0.0196554*w^3;
k=k0+k1*(1+((T./Tc).^0.5)).*(0.7-(T./Tc));

fii=(1+k.*(1-sqrt(T./Tc))).^2;
a=((0.45724*((R*Tc)^2))/Pc)*fii;
b=(0.07780*R*Tc)/Pc;
p1=a*b-R*T*alfa*beta*(b^2)-alfa*beta*P*(b^3);
p2=R*T*alfa*b-R*T*beta*b-a+alfa*P*(b^2)-beta*P*(b^2)+beta*alfa*P*(b^2);
p3=R*T+b*P-alfa*b*P+beta*b*P;
p4=-P;

for i=1:length(p1)
    rot=roots([p1(i) p2(i) p3(i) p4(i)]);
    j=find(rot<0);
    rot(j)=nan;
    s=abs(imag(rot));
    ss=find(s>0);
    rot(ss)=nan;
    rol(i)=min(rot);
end

erro=(rol-roexp).^2;
erro=sum(erro);

erro1=rol-roexp;
erro2=(erro1./roexp)*100;


% figure(1)
% plot(Texp,roexp,'*',Texp,rol,'-r')
% xlabel('Temperatura
(K)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% ylabel('Dendidade Molar
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% legend('Experimental','Estimado por PR')
%
% figure(2)
% plot(rol,roexp,'*',roexp,roexp)
% xlabel('Densidade Molar Estimada por PR
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% ylabel('Dendidade Molar Experimental
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
```

```
% title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
%
% figure(3)
% plot(Texp,erro1,'*')
% xlabel('Temperatura
(K)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% ylabel('Desvio
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
%
% figure(4)
% plot(Texp,erro2,'*')
% xlabel('Temperatura
(K)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% ylabel('Desvio
Percentual','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
% title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);

erro

end
```

Programa para Construção dos Gráficos:

```
% Dissertapção de mestrado - Estimação de Parâmetros Termodinâmicos de
% Biodiesel
% Raquel Massad

clear all
clc
warning off

% Dados experimentais (dados obtidos de experimentos no Ladeq):
% Biodiesel de Soja Metílico - doação Donato
Tcelsius=[14.99 20.01 25.00 30.03 35.00 40.01 45.01 50.01 55.01 60.00 65.01
70.00 75.00 80.01 85.01 89.98];
romed=[0.88059 0.87691 0.87327 0.86960 0.86597 0.86233 0.85869 0.85505
0.85141 0.84778 0.84415 0.84052 0.83688 0.83324 0.82960 0.82598];
MM=292.26;
Pexp=[1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5
1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5 1.013e5];


% Tcelsius = [Celsius]
% romed = [g/cm3]
% MM = [g/mol]
% P = [Pa]

N=length(Tcelsius);

% Conferindo tamanhos:
size(Tcelsius);
size(romed);

% Transformação de unidades
```

```
Texp=Tcelsius+273.15;
roexp=romed*1e6;
roexp=roexp/MM;

% Definindo a Cúbica:
alfa=1+(2)^(1/2);
beta=-1+(2)^(1/2);
R=8.314;

% Chute para teta:
%teta(1)=a1 teta(2)=b teta(3)=a2 teta(4)=a3 --> a=a1+a2/T+a3*log(T)

T=Texp;
P=Pexp;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Joback %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Tc=852.8315;
Pc=1391706;
w=0.920173;

fii=(1+(0.37464+1.54226*w-0.26992*w^2)*(1-sqrt(T./Tc))).^2;
a=((0.45724*((R*Tc)^2))/Pc)*fii;
b=(0.07780*R*Tc)/Pc;
p1=a*b-R*T*alfa*beta*(b^2)-alfa*beta*P*(b^3);
p2=R*T*alfa*b-R*T*beta*b-a+alfa*P*(b^2)-beta*P*(b^2)+beta*alfa*P*(b^2);
p3=R*T+b*P-alfa*b*P+beta*b*P;
p4=-P;

for i=1:length(p1)
    rot=roots([p1(i) p2(i) p3(i) p4(i)]);
    j=find(rot<0);
    rot(j)=nan;
    s=abs(imag(rot));
    ss=find(s>0);
    rot(ss)=nan;
    rol(i)=min(rot);
end
rolj=rol;
erro1j=abs(rolj-roexp);
erro2j=(erro1j./roexp)*100;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Gani %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Tc=766.4667;
Pc=1354426;
w=0.714186;

fii=(1+(0.37464+1.54226*w-0.26992*w^2)*(1-sqrt(T./Tc))).^2;
a=((0.45724*((R*Tc)^2))/Pc)*fii;
b=(0.07780*R*Tc)/Pc;
p1=a*b-R*T*alfa*beta*(b^2)-alfa*beta*P*(b^3);
p2=R*T*alfa*b-R*T*beta*b-a+alfa*P*(b^2)-beta*P*(b^2)+beta*alfa*P*(b^2);
p3=R*T+b*P-alfa*b*P+beta*b*P;
p4=-P;

for i=1:length(p1)
    rot=roots([p1(i) p2(i) p3(i) p4(i)]);
    j=find(rot<0);
    rot(j)=nan;
    s=abs(imag(rot));
    ss=find(s>0);
```

```
    rot(ss)=nan;
    rol(i)=min(rot);
end
rolg=rol;
erro1g=abs(rolg-roexp);
erro2g=(erro1g./roexp)*100;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Componente P %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Tc=866.9442;
Pc=1122306;
w=0.926043275;

fii=(1+(0.37464+1.54226*w-0.26992*w^2)*(1-sqrt(T./Tc))).^2;
a=((0.45724*((R*Tc)^2))/Pc)*fii;
b=(0.07780*R*Tc)/Pc;
p1=a*b-R*T*alfa*beta*(b^2)-alfa*beta*P*(b^3);
p2=R*T*alfa*b-R*T*beta*b-a+alfa*P*(b^2)-beta*P*(b^2)+beta*alfa*P*(b^2);
p3=R*T+b*P-alfa*b*P+beta*b*P;
p4=-P;

for i=1:length(p1)
    rot=roots([p1(i) p2(i) p3(i) p4(i)]);
    j=find(rot<0);
    rot(j)=nan;
    s=abs(imag(rot));
    ss=find(s>0);
    rot(ss)=nan;
    rol(i)=min(rot);
end
rolc=rol;
erro1c=abs(rolc-roexp);
erro2c=(erro1c./roexp)*100;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Estimação de Parâmetros %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Tc=701.95529007;
Pc=1400039.6773;
Tb=666.30272483;

tetai=Tb/Tc;
a1=-log(Pc/1e5)-5.97214+6.09648*(tetai^(-1))+1.28862*log(tetai)-
0.169347*(tetai^6);
b1=15.2518-15.6875*(tetai^(-1))-13.4721*log(tetai)+0.43577*(tetai^6);
w=a1/b1;

fii=(1+(0.37464+1.54226*w-0.26992*w^2)*(1-sqrt(T./Tc))).^2;
a=((0.45724*((R*Tc)^2))/Pc)*fii;
b=(0.07780*R*Tc)/Pc;
p1=a*b-R*T*alfa*beta*(b^2)-alfa*beta*P*(b^3);
p2=R*T*alfa*b-R*T*beta*b-a+alfa*P*(b^2)-beta*P*(b^2)+beta*alfa*P*(b^2);
p3=R*T+b*P-alfa*b*P+beta*b*P;
p4=-P;

for i=1:length(p1)
    rot=roots([p1(i) p2(i) p3(i) p4(i)]);
    j=find(rot<0);
    rot(j)=nan;
    s=abs(imag(rot));
    ss=find(s>0);
    rot(ss)=nan;
    rol(i)=min(rot);
```

```
end
rolp=rol;
erro1p=abs(rolp-roexp);
erro2p=(erro1p./roexp)*100;


%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Estimação de Parâmetros w
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Tc=700.24297237;
Pc=1421273.5424;
w=1.1387360236;

fii=(1+(0.37464+1.54226*w-0.26992*w^2)*(1-sqrt(T./Tc))).^2;
a=((0.45724*((R*Tc)^2))/Pc)*fii;
b=(0.07780*R*Tc)/Pc;
p1=a*b-R*T*alfa*beta*(b^2)-alfa*beta*P*(b^3);
p2=R*T*alfa*b-R*T*beta*b-a+alfa*P*(b^2)-beta*P*(b^2)+beta*alfa*P*(b^2);
p3=R*T+b*P-alfa*b*P+beta*b*P;
p4=-P;

for i=1:length(p1)
    rot=roots([p1(i) p2(i) p3(i) p4(i)]);
    j=find(rot<0);
    rot(j)=nan;
    s=abs(imag(rot));
    ss=find(s>0);
    rot(ss)=nan;
    rol(i)=rot(1);
end
rolw=rol;
erro1w=abs(rolw-roexp);
erro2w=(erro1w./roexp)*100;


%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Estimação de Parâmetros f(w)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Tc=698.91629509;
Pc=1393820.0455;
f=-8.9106647782;

fii=(1+(f)*(1-sqrt(T./Tc))).^2;
a=((0.45724*((R*Tc)^2))/Pc)*fii;
b=(0.07780*R*Tc)/Pc;
p1=a*b-R*T*alfa*beta*(b^2)-alfa*beta*P*(b^3);
p2=R*T*alfa*b-R*T*beta*b-a+alfa*P*(b^2)-beta*P*(b^2)+beta*alfa*P*(b^2);
p3=R*T+b*P-alfa*b*P+beta*b*P;
p4=-P;

for i=1:length(p1)
    rot=roots([p1(i) p2(i) p3(i) p4(i)]);
    j=find(rot<0);
    rot(j)=nan;
    s=abs(imag(rot));
    ss=find(s>0);
    rot(ss)=nan;
    rol(i)=rot(1);
end
rolf=rol;
erro1f=abs(rolf-roexp);
erro2f=(erro1f./roexp)*100;
```

```
figure(1)
plot(Texp,roexp,'*',Texp,rolj,'-r',Texp,rolg,'-b',Texp,rolc,'-
g',Texp,rolp,'-m',Texp,rolw,'-k',Texp,rolf,'--c')
xlabel('Temperatura
(K)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
ylabel('Dendidade Molar
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
HL=legend('Experimental','Parâmetros de Joback','Parâmetros de
Gani','Componente Principal','Estimado por PR (Tb)','Estimado por PR
(w)','Estimado por PR (f(w))');
set(HL,'fontsize',6);

figure(2)
plot(roexp,roexp,'*',rolj,roexp,'-r',rolg,roexp,'-b',rolc,roexp,'-
g',rolp,roexp,'-m',rolw,roexp,'-k',rolf,roexp,'--c')
xlabel('Densidade Molar Estimada
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
ylabel('Dendidade Molar Experimental
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
HL=legend('Diagonal','Parâmetros de Joback','Parâmetros de
Gani','Componente Principal','Estimado por PR (Tb)','Estimado por PR
(w)','Estimado por PR (f(w))');
set(HL,'fontsize',6);

figure(3)
plot(Texp,erro1j,'*r',Texp,erro1g,'*b',Texp,erro1c,'*g',Texp,erro1p,'om',Te
xp,erro1w,'*k',Texp,erro1f,'*c')
xlabel('Temperatura
(K)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
ylabel('Desvio Absoluto
(mol/m3)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
HL=legend('Parâmetros de Joback','Parâmetros de Gani','Componente
Principal','Estimado por PR (Tb)','Estimado por PR (w)','Estimado por PR
(f(w))');
set(HL,'fontsize',6);

figure(4)
plot(Texp,erro2j,'*r',Texp,erro2g,'*b',Texp,erro2c,'*g',Texp,erro2p,'om',Te
xp,erro2w,'*k',Texp,erro2f,'*c')
xlabel('Temperatura
(K)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
ylabel('Desvio Percentual
(%)','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
title('Biodiesel de Soja
Metílico','fontweight','bold','fontangle','italic','fontsize',14);
HL=legend('Parâmetros de Joback','Parâmetros de Gani','Componente
Principal','Estimado por PR (Tb)','Estimado por PR (w)','Estimado por PR
(f(w))');
set(HL,'fontsize',6);
```

APÊNDICE 2

Serão apresentados no apêndice 2 os dados medidos experimentalmente das densidades e das temperaturas para as amostras de biodiesel.

Tabela A2.1 Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Algodão Metílico

Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Média		Desvio padrão	
T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	**T (ºC)**	**ρ (g/cm$^{3)}$**	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$
15,00	0,89048	15,00	0,89054	15,01	0,89055	**15,00**	**0,89052**	0,01	0,00003
20,00	0,88681	20,02	0,88686	20,01	0,88690	**20,01**	**0,88686**	0,01	0,00004
25,00	0,88316	25,03	0,88320	25,03	0,88323	**25,02**	**0,88320**	0,02	0,00003
30,00	0,87950	30,00	0,87956	30,00	0,87960	**30,00**	**0,87955**	0,00	0,00004
35,04	0,87582	34,98	0,87592	35,00	0,87594	**35,01**	**0,87589**	0,03	0,00005
40,00	0,87219	40,00	0,87225	39,99	0,87230	**40,00**	**0,87225**	0,01	0,00005
45,02	0,86852	45,00	0,86860	44,98	0,86866	**45,00**	**0,86859**	0,02	0,00006
50,01	0,86488	50,04	0,86492	49,97	0,86501	**50,01**	**0,86494**	0,04	0,00006
55,00	0,86123	55,01	0,86129	54,98	0,86135	**55,00**	**0,86129**	0,02	0,00005
60,00	0,85757	60,00	0,85764	60,03	0,85767	**60,01**	**0,85763**	0,02	0,00004
65,00	0,85392	65,00	0,85399	65,01	0,85403	**65,00**	**0,85398**	0,01	0,00004
70,03	0,85025	69,98	0,85035	70,00	0,85038	**70,00**	**0,85033**	0,03	0,00005
75,00	0,84661	75,01	0,84668	75,01	0,84672	**75,01**	**0,84667**	0,01	0,00004
80,02	0,84294	80,02	0,84301	80,00	0,84306	**80,01**	**0,84300**	0,01	0,00005
85,02	0,83928	85,00	0,83936	85,03	0,83939	**85,02**	**0,83934**	0,02	0,00005
89,97	0,83565	89,99	0,83570	89,98	0,83576	**89,98**	**0,83570**	0,01	0,00005

Tabela A2.2 Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Coco Metílico

Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Média		Desvio padrão	
T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	**T (ºC)**	**ρ (g/cm$^{3)}$**	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$
15,01	0,88159	14,99	0,88173	15,00	0,88164	**15,00**	**0,88165**	0,01	0,00007
20,00	0,87773	20,04	0,87782	20,02	0,87775	**20,02**	**0,87777**	0,02	0,00005
25,03	0,87383	25,03	0,87397	25,01	0,87390	**25,02**	**0,87390**	0,01	0,00007
30,00	0,86999	30,01	0,87011	30,02	0,87002	**30,01**	**0,87004**	0,01	0,00006
35,03	0,86610	35,00	0,86626	35,00	0,86617	**35,01**	**0,86618**	0,02	0,00008
40,00	0,86226	39,98	0,86242	40,03	0,86229	**40,00**	**0,86232**	0,03	0,00009
45,00	0,85840	45,00	0,85854	45,02	0,85844	**45,01**	**0,85846**	0,01	0,00007
50,00	0,85454	50,00	0,85468	50,03	0,85456	**50,01**	**0,85459**	0,02	0,00008
55,04	0,85065	55,00	0,85082	55,02	0,85071	**55,02**	**0,85073**	0,02	0,00009
60,02	0,84679	59,97	0,84698	60,01	0,84685	**60,00**	**0,84687**	0,03	0,00010
65,00	0,84294	65,03	0,84310	65,00	0,84299	**65,01**	**0,84301**	0,02	0,00008
70,04	0,83905	70,03	0,83924	70,00	0,83912	**70,02**	**0,83914**	0,02	0,00010
75,01	0,83520	75,02	0,83538	75,00	0,83525	**75,01**	**0,83528**	0,01	0,00009
80,03	0,83131	80,03	0,83151	80,02	0,83136	**80,03**	**0,83139**	0,01	0,00010
85,02	0,82742	85,03	0,82762	85,01	0,82748	**85,02**	**0,82751**	0,01	0,00010
89,99	0,82355	90,00	0,82375	89,98	0,82361	**89,99**	**0,82364**	0,01	0,00010

Tabela A2.3 Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Dendê Metílico

Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Média		Desvio padrão	
T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	**T (ºC)**	**ρ (g/cm$^{3)}$**	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$
15,03	0,87733	15,00	0,87738	15,02	0,87733	**15,02**	**0,87735**	0,02	0,00003
20,00	0,87368	20,03	0,87367	20,01	0,87366	**20,01**	**0,87367**	0,02	0,00001
25,00	0,87001	25,00	0,87001	25,03	0,86998	**25,01**	**0,87000**	0,02	0,00002
30,00	0,86635	30,02	0,86634	30,03	0,86633	**30,02**	**0,86634**	0,02	0,00001
35,01	0,86269	35,01	0,86269	35,03	0,86267	**35,02**	**0,86268**	0,01	0,00001
40,01	0,85904	40,00	0,85904	40,00	0,85903	**40,00**	**0,85904**	0,01	0,00001
45,00	0,85539	45,00	0,85538	45,03	0,85536	**45,01**	**0,85538**	0,02	0,00002
50,00	0,85174	50,01	0,85173	50,00	0,85173	**50,00**	**0,85173**	0,01	0,00001
55,01	0,84809	55,01	0,84808	55,00	0,84809	**55,01**	**0,84809**	0,01	0,00001
60,01	0,84444	60,00	0,84443	60,03	0,84442	**60,01**	**0,84443**	0,02	0,00001
65,00	0,8408	65,03	0,84076	65,00	0,84079	**65,01**	**0,84078**	0,02	0,00002
70,03	0,83713	70,00	0,83713	70,01	0,83713	**70,01**	**0,83713**	0,02	0,00000
74,98	0,83352	75,00	0,83348	75,02	0,83348	**75,00**	**0,83349**	0,02	0,00002
80,01	0,82984	80,01	0,82982	80,00	0,82984	**80,01**	**0,82983**	0,01	0,00001
85,00	0,8262	85,01	0,82616	84,99	0,82619	**85,00**	**0,82618**	0,01	0,00002
90,00	0,82254	89,98	0,82252	89,98	0,82254	**89,99**	**0,82253**	0,01	0,00001

Tabela A2.4 Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Gordura de Frango Metílico

Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Média		Desvio padrão	
T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$
15,00	0,88017	15,03	0,88017	15,01	0,88020	15,01	0,88018	0,02	0,00002
20,00	0,87651	20,02	0,87651	20,02	0,87656	20,01	0,87653	0,01	0,00003
25,01	0,87284	25,01	0,87286	25,03	0,87290	25,02	0,87287	0,01	0,00003
30,01	0,86919	30,01	0,86920	30,02	0,86925	30,01	0,86800	0,01	0,00003
35,01	0,86554	35,00	0,86556	35,03	0,86559	35,01	0,86434	0,02	0,00002
40,03	0,86187	39,98	0,86193	40,03	0,86194	40,01	0,86070	0,03	0,00003
45,00	0,85824	44,99	0,85828	45,03	0,85830	45,01	0,85705	0,02	0,00002
50,03	0,85457	50,00	0,85462	49,99	0,85468	50,01	0,85341	0,02	0,00005
55,03	0,85092	55,00	0,85098	54,97	0,85104	55,00	0,84977	0,03	0,00005
60,02	0,84729	59,99	0,84734	60,02	0,84737	60,01	0,84612	0,02	0,00003
65,01	0,84365	65,00	0,84369	65,00	0,84373	65,00	0,84247	0,01	0,00003
70,03	0,83999	69,99	0,84005	70,00	0,84007	70,01	0,83882	0,02	0,00003
75,03	0,83634	75,00	0,83639	75,02	0,83642	75,02	0,83517	0,02	0,00003
80,00	0,83271	80,00	0,83274	80,01	0,83278	80,00	0,83153	0,01	0,00003
85,00	0,82906	85,00	0,82908	85,00	0,82914	85,00	0,82909	0,00	0,00004
89,98	0,82542	89,97	0,82545	90,00	0,82547	89,98	0,82545	0,02	0,00002

Tabela A2.5 Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Mamona Metílico

Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Média		Desvio padrão	
T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$
15,00	0,92494	15,03	0,92491	15,01	0,92496	**15,01**	**0,92494**	0,02	0,00003
20,00	0,92132	20,01	0,92129	20,00	0,92134	**20,00**	**0,92132**	0,01	0,00003
25,03	0,91766	24,98	0,91769	25,00	0,91770	**25,00**	**0,91768**	0,03	0,00002
30,01	0,91403	29,97	0,91405	30,00	0,91405	**29,99**	**0,91404**	0,02	0,00001
35,03	0,91036	35,03	0,91036	35,00	0,91040	**35,02**	**0,91037**	0,02	0,00002
40,02	0,90670	40,03	0,90669	40,00	0,90673	**40,02**	**0,90671**	0,02	0,00002
45,00	0,90304	45,01	0,90303	45,00	0,90306	**45,00**	**0,90304**	0,01	0,00002
50,01	0,89935	50,00	0,89935	50,00	0,89937	**50,00**	**0,89936**	0,01	0,00001
55,00	0,89566	55,00	0,89566	55,00	0,89568	**55,00**	**0,89567**	0,00	0,00001
60,00	0,89197	60,00	0,89196	60,00	0,89199	**60,00**	**0,89197**	0,00	0,00002
64,98	0,88827	65,01	0,88824	65,00	0,88828	**65,00**	**0,88826**	0,02	0,00002
69,98	0,88456	70,02	0,88453	70,00	0,88457	**70,00**	**0,88455**	0,02	0,00002
75,03	0,88081	75,03	0,88080	75,00	0,88086	**75,02**	**0,88082**	0,02	0,00003
80,02	0,87709	80,02	0,87708	80,00	0,87714	**80,01**	**0,87710**	0,01	0,00003
85,02	0,87336	85,02	0,87335	85,00	0,87341	**85,01**	**0,87337**	0,01	0,00003
90,00	0,86964	89,98	0,86965	90,00	0,86968	**89,99**	**0,86966**	0,01	0,00002

Tabela A2.6 Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Sebo Bovino Metílico

Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Média		Desvio padrão	
T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	**T (ºC)**	**ρ (g/cm$^{3)}$**	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$
15,00	0,87391	15,00	0,87390	15,00	0,87395	**15,00**	**0,87392**	0,00	0,00003
20,00	0,87022	20,00	0,87024	20,00	0,87027	**20,00**	**0,87024**	0,00	0,00002
25,01	0,86656	25,00	0,86657	25,03	0,86660	**25,01**	**0,86658**	0,02	0,00002
30,03	0,86289	30,04	0,86289	30,00	0,86296	**30,02**	**0,86291**	0,02	0,00004
35,01	0,85924	35,00	0,85926	35,03	0,85928	**35,01**	**0,85926**	0,02	0,00002
40,01	0,85560	40,00	0,85561	40,00	0,85565	**40,00**	**0,85562**	0,01	0,00002
45,00	0,85195	44,99	0,85197	45,00	0,85201	**45,00**	**0,85198**	0,01	0,00003
50,00	0,84831	50,00	0,84832	50,03	0,84834	**50,01**	**0,84832**	0,02	0,00001
55,04	0,84464	55,00	0,84468	55,02	0,84471	**55,02**	**0,84468**	0,02	0,00003
60,00	0,84104	60,01	0,84103	60,00	0,84108	**60,00**	**0,84105**	0,01	0,00003
65,01	0,83737	65,00	0,83739	65,01	0,83743	**65,01**	**0,83740**	0,01	0,00003
70,00	0,83373	70,00	0,83375	70,02	0,83378	**70,01**	**0,83375**	0,01	0,00002
75,00	0,83009	74,99	0,83011	75,00	0,83014	**75,00**	**0,83011**	0,01	0,00002
80,00	0,82644	80,00	0,82645	80,00	0,82649	**80,00**	**0,82646**	0,00	0,00002
85,00	0,82279	85,00	0,82280	85,00	0,82284	**85,00**	**0,82281**	0,00	0,00002
90,00	0,81913	90,00	0,81914	90,00	0,81918	**90,00**	**0,81915**	0,00	0,00002

Tabela A2.8 Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Soja Etílico

Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Média		Desvio padrão	
T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	**T (ºC)**	**ρ (g/cm$^{3)}$**	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$
15,02	0,88049	15,00	0,88053	15,00	0,88052	**15,01**	**0,88051**	0,01	0,00002
19,98	0,87686	20,01	0,87678	20,00	0,87687	**20,00**	**0,87684**	0,02	0,00005
24,99	0,87320	25,01	0,87319	25,02	0,87321	**25,01**	**0,87320**	0,02	0,00001
29,99	0,86956	30,01	0,86955	30,01	0,86956	**30,00**	**0,86956**	0,01	0,00001
35,01	0,86590	35,01	0,86590	35,00	0,86593	**35,01**	**0,86591**	0,01	0,00002
40,00	0,86227	40,01	0,86226	40,00	0,86228	**40,00**	**0,86227**	0,01	0,00001
45,00	0,85864	45,00	0,85864	45,02	0,85864	**45,01**	**0,85864**	0,01	0,00000
50,00	0,85500	50,00	0,85499	50,00	0,85501	**50,00**	**0,85500**	0,00	0,00001
55,00	0,85136	55,02	0,85135	55,00	0,85138	**55,01**	**0,85136**	0,01	0,00002
60,02	0,84772	60,03	0,84770	60,03	0,84772	**60,03**	**0,84771**	0,01	0,00001
65,00	0,84410	65,01	0,84407	65,02	0,84409	**65,01**	**0,84409**	0,01	0,00002
70,00	0,84046	70,02	0,84043	70,00	0,84047	**70,01**	**0,84045**	0,01	0,00002
75,00	0,83683	75,02	0,83681	75,00	0,83684	**75,01**	**0,83683**	0,01	0,00002
80,00	0,83319	79,98	0,83319	80,00	0,83320	**79,99**	**0,83319**	0,01	0,00001
85,02	0,82955	85,00	0,82954	85,00	0,82956	**85,01**	**0,82955**	0,01	0,00001
89,98	0,82593	89,99	0,82591	90,00	0,82592	**89,99**	**0,82592**	0,01	0,00001

Tabela A2.9 Dados Experimentais de Densidade de Biodiesel de Soja Metílico

AMOSTRA 1		AMOSTRA 2		AMOSTRA 3		MÉDIA		DESVIO PADRÃO	
T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$	T (ºC)	ρ (g/cm$^{3)}$
15,00	0,88055	14,97	0,88064	15,00	0,88057	**14,99**	**0,88059**	0,02	0,00004
20,02	0,87688	20,00	0,87695	20,00	0,87691	**20,01**	**0,87691**	0,01	0,00003
24,99	0,87326	25,01	0,87330	25,00	0,87324	**25,00**	**0,87327**	0,01	0,00003
30,03	0,86958	30,03	0,86964	30,02	0,86959	**30,03**	**0,86960**	0,01	0,00003
35,00	0,86595	35,00	0,86601	35,00	0,86596	**35,00**	**0,86597**	0,00	0,00003
40,03	0,86229	40,00	0,86237	40,00	0,86232	**40,01**	**0,86233**	0,02	0,00003
45,00	0,85867	45,00	0,85873	45,04	0,85866	**45,01**	**0,85869**	0,02	0,00004
50,00	0,85503	50,00	0,85510	50,02	0,85503	**50,01**	**0,85505**	0,01	0,00004
55,00	0,85140	55,02	0,85144	55,02	0,85139	**55,01**	**0,85141**	0,01	0,00003
60,00	0,84776	60,01	0,84782	60,00	0,84777	**60,00**	**0,84778**	0,01	0,00003
65,00	0,84413	65,01	0,84418	65,01	0,84414	**65,01**	**0,84415**	0,01	0,00002
70,01	0,84049	70,00	0,84055	70,00	0,84051	**70,00**	**0,84052**	0,01	0,00003
75,00	0,83686	75,00	0,83692	75,00	0,83687	**75,00**	**0,83688**	0,00	0,00003
80,00	0,83322	80,00	0,83328	80,03	0,83322	**80,01**	**0,83324**	0,02	0,00003
85,04	0,82955	85,00	0,82965	85,00	0,82960	**85,01**	**0,82960**	0,02	0,00004
89,99	0,82594	89,98	0,82602	89,98	0,82599	**89,98**	**0,82598**	0,01	0,00003