

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RODRIGO CÉSAR RAIMUNDO

**AVALIAÇÃO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA APLICAÇÃO EM
PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

CURITIBA

2012

RODRIGO CÉSAR RAIMUNDO

**AVALIAÇÃO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA APLICAÇÃO EM
PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientador Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza

Co-orientador Prof. Dr. Luiz Fernando Lima Luz Junior

**CURITIBA
2012**

Aos meus pais Reinaldo (in memoriam) e Zeneida.

Por todo amor, apoio e incansável dedicação.

As minhas irmãs Rosângela e Roberta.

Aos meus sobrinhos Isabel, Samuel, Lucas e Rebeca.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, proteção, inspiração e inesgotável fonte de amor.

A minha família por toda dedicação, apoio e carinho.

Aos meus professores e orientadores prof. Marcos Lúcio Corazza e prof. Luiz Fernando de Lima Luz Junior por todo ensinamento, paciência e dedicação. Ser professor vai muito além de uma sala de aula.

Ao professor Marcelo Kaminski Lenzi, coordenador do PPGEQ, pelo suporte e por ter fornecido o LESF que foi o meu ambiente de trabalho.

Aos meus amigos que trabalharam comigo no LESF, em especial ao Enrico e a Priscila que se tornaram grandes amigos no decorrer do mestrado. A Glória, Carla e Camila pelo apoio e também a todos que me ajudaram direta ou indiretamente para realização dessa dissertação.

“A vitória não pertence aos mais fortes, mas
sim aos que perseguem por mais tempo.”

Napoleão Bonaparte

Resumo

A indicação da escassez futura do petróleo juntamente com o aumento da demanda por combustível e também as questões relacionadas à preservação do meio ambiente desencadearam diversas pesquisas por novos combustíveis. Nessas circunstâncias se destaca o biodiesel. Existem diversos meios de obtenção do biodiesel e nesse trabalho foi avaliado o processo de produção não catalítica, ou seja, utilizando-se metanol ou etanol na condição supercrítica. Intensivos trabalhos têm sido realizados nos últimos anos em relação à condição supracitada, alguns pesquisadores reportaram a superioridade do processo com metanol supercrítico em relação ao catalítico. Na análise de situações em altas pressões percebe-se que existem diversos trabalhos relacionados a produção de biodiesel nessas condições, entretanto poucas informações sobre as condições de equilíbrio de fases e sobre o modelo termodinâmico em altas pressões são fornecidas. Neste sentido, um dos objetivos é a realização de uma análise e a escolha do modelo termodinâmico mais adequado para representar o equilíbrio de fases para os sistemas de interesse para produção de biodiesel não catalítico a altas pressões bem como em baixas pressões. Para a análise termodinâmica dos sistemas e dos diagramas de fases foi utilizado o simulador Aspen PlusTM e os resultados foram comparados com dados experimentais de equilíbrio de fases obtidos da literatura. No contexto de baixa pressão, nota-se que há na literatura diversos trabalhos relativos ao estudo de novos processos e/ou novos catalisadores, porém poucas informações sobre a otimização dos processos de separação e purificação do biodiesel são apresentados. Neste sentido, este trabalho também visa o estudo e a análise de modelos termodinâmicos para a correlação e previsão do comportamento de fases de sistemas envolvidos na produção de biodiesel. Em geral, pode ser observado que modelos de g^E apresentam resultados satisfatórios para o sistema de interesse a baixas e moderadas pressões. Nas condições de altas pressões e temperaturas elevadas observou-se que o modelo de PR-WS foi o que apresentou melhores resultados.

Palavras-chave: biodiesel, equilíbrio de fases, modelos termodinâmicos

ABSTRACT

The indication of future scarcity of petroleum along with increasing demand for fuel and also issues related to preserving the environment unleashed several studies for new fuels. Under these circumstances the biodiesel fuel is highlighted. There are several ways of obtaining biodiesel and in this work is evaluated the non-catalytic production process, that is, using methanol or ethanol in the supercritical condition. Intensive studies have been conducted in recent years in relation to the abovementioned condition, some researchers have reported the superiority of the process with supercritical alcohol over the catalyst. In the analysis of high-pressures situations it is realized that there are several works related to biodiesel production under these conditions, however few information on the conditions of phase equilibrium and the thermodynamic model at high pressures are provided. In this sense, one of the goals is to conduct an analysis and choice of model is most appropriate for thermodynamic phase equilibrium for systems of interest to non-catalytic biodiesel production at high pressures and at low pressures. For the thermodynamic analysis of systems and analysis of phase diagrams was used Aspen PlusTM simulator and the results were compared with experimental data obtained from phase equilibrium literature. In the low pressure context, it is noted that there are several papers in the literature concerning the study of new processes and/or new catalysts that are presented, but few information on the optimization of separation and purification of biodiesel are submitted. In this sense this work also aims to study and analysis of thermodynamic models for correlating and predicting the phase behavior of systems involved in the production of biodiesel. In general, it is observed that g^E models show satisfactory results for the system of interest at low and moderate pressures. Under high pressures conditions and temperatures was noted that the model Peng Robinson with Wong Sandler mixing rules presented the best results.

Keywords: biodiesel, phase equilibrium, thermodynamic

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – REAÇÃO GLOBAL DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	8
FIGURA 2.2 – PONTO CRÍTICO NO DIAGRAMA DE FASES	16
FIGURA 4.1 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + GLICEROL (2) A 220°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	32
FIGURA 4.2 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + METIL LAURATO (2) A 220°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	32
FIGURA 4.3 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + METIL MIRISTATO (2) A 220°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	33
FIGURA 4.4 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + TRIOLEÍNA (2) A 200°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	33
FIGURA 4.5 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + GLICEROL (2) A 300°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	36
FIGURA 4.6 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + METIL LAURATO (2) A 270°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	36
FIGURA 4.7 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + METIL MIRISTATO (2) A 270°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR.....	37
FIGURA 4.8 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + TRIOLEÍNA (2) A 230°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	37
FIGURA 4.9 – DIAGRAMA P_{xy} NA TEMPERATURA DE 200°C. PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) COM OS ÉSTERES METIL LAURATO (2) e METIL MIRISTATO (2) E OS VALORES OBTIDOS NO SIMULADOR PARA METANOL COM METIL OLEATO (2)	40

FIGURA 4.10 – DIAGRAMA P_{xy} NA TEMPERATURA DE 270°C. PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) COM OS ÉSTERES METIL LAURATO (2) e METIL MIRISTATO (2) E OS VALORES OBTIDOS NO SIMULADOR PARA METANOL COM METIL OLEATO (2)	40
FIGURA 4.11 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA METANOL(1) COM DIFERENTES ÉSTERES: METIL LAURATO(2), METIL MIRISTATO(2) E METIL OLEATO(2) NA TEMPERATURA DE 220°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E VALORES OBTIDOS NO SIMULADOR (MODELO PRBM).....	41
FIGURA 4.12 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + GLICEROL (2) A 220°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	43
FIGURA 4.13 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ETIL LAURATO (2) A 220°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	43
FIGURA 4.14 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ETIL MIRISTATO (2) A 220°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	44
FIGURA 4.15 – DIAGRAMA P_{xy} NA TEMPERATURA DE 220°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O SISTEMA ETANOL (1) COM OS ÉSTERES ETIL LAURATO (2) E ETIL MIRISTATO (2) E OS VALORES OBTIDOS NO SIMULADOR PARA O ETANOL (1) COM O ETIL OLEATO (2)	44
FIGURA 4.16 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + GLICEROL (2) A 300°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	45
FIGURA 4.17 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL(1) + ETIL LAURATO(2) A 270°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	45
FIGURA 4.18 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL(1) + MIRISTATO(2) A 270°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	46
FIGURA 4.19 – DIAGRAMA P_{xy} NA TEMPERATURA DE 270°C. COMPARAÇÃO ENTRE DADOS EXPERIMENTAIS PARA O SISTEMA ETANOL(1) COM OS	

ÉSTERES ETIL LAURATO(2) E ETIL MIRISTATO(2) E OS VALORES OBTIDOS NO SIMULADOR PARA O ETANOL(1) COM O ETIL OLEATO(2)	46
FIGURA 4.20 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS DOS ÉSTERES DO ÓLEO VEGETAL A P=1 ATM	50
FIGURA 4.21 – DIAGRAMA T_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL(1) + METIL LAURATO(2) A 1 ATM. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	50
FIGURA 4.22 – DIAGRAMA T_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL(1) + METIL LAURATO(2) A 1 ATM. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR ACRESCENTADO A CURVA DO MODELO DE PR-BM	51
FIGURA 4.23 – DIAGRAMA T_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL(1) + METIL MIRISTATO(2) A 1 ATM. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	53
FIGURA 4.24 – DIAGRAMA T_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL(1) + METIL OLEATO(2) A 1 ATM. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR ACRESCENTADO A CURVA DO MODELO DE PR-BM	53
FIGURA 4.25 – DIAGRAMA T_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL(1) + METIL LAURATO(2) A 1 ATM. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR ACRESCENTADO A CURVA DO MODELO DE PR-BM	54
FIGURA 4.26 – DIAGRAMA T_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL(1) + METIL MIRISTATO(2) A 1 ATM. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	54
FIGURA 4.27 – DIAGRAMA T_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL(1) + METIL OLEATO(2) A 1 ATM. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR	55
FIGURA 4.28 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL(1) + GLICEROL(2) A 300°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR COM PARÂMETROS IGUAIS A ZERO E COM PARÂMETROS APÓS O AJUSTE	58

FIGURA 4.29 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL(1) + GLICEROL(2) A 300°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR COM PARÂMETROS IGUAIS A ZERO E COM PARÂMETROS APÓS O AJUSTE COM 1 PARÂMETRO E 2 TERMOS DO PARÂMETRO 60

FIGURA 4.30 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL(1) + GLICEROL(2) A 300°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR COM PARÂMETROS IGUAIS A ZERO E COM PARÂMETROS APÓS O AJUSTE COM 1 PARÂMETRO E COM 1,2 E 3 TERMOS DO PARÂMETRO 61

FIGURA 4.31 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL(1) + METI OLEATO(2) A 220°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR COM PARÂMETROS IGUAIS A ZERO E COM PARÂMETROS APÓS O AJUSTE COM 1 PARÂMETRO E 1 TERMO E COM 2 PARÂMETROS E 2 TERMOS 63

FIGURA 4.32 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL(1) + METIL OLEATO (2) A 220°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR COM PARÂMETROS IGUAIS A ZERO E COM PARÂMETROS APÓS O AJUSTE COM 1 PARÂMETRO E 1 TERMO 65

FIGURA 4.33 – DIAGRAMA P_{xy} PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL(1) + METIL OLEATO(2) A 270°C. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS PELO SIMULADOR COM PARÂMETROS IGUAIS A ZERO E COM PARÂMETROS APÓS O AJUSTE COM 1 PARÂMETRO E 1 TERMO 66

FIGURA 4.34 – DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO (FRAÇÃO MOLAR) OBTIDOS POR UNIFAC PARA METANOL + GLICEROL + METIL OLEATO A 40°C E $P=1\text{ATM}$. NA QUAL ● SÃO OS DADOS OBTIDOS PELO ASPEN E ■ SÃO DADOS EXPERIMENTAIS E OS PONTOS SÃO LIGADOS PELAS LINHAS DE AMARRAÇÃO 67

FIGURA 4.35 – DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO (FRAÇÃO MOLAR) OBTIDOS POR UNIFAC PARA METANOL + GLICEROL + METIL OLEATO A 60°C E $P=1\text{ATM}$. NA QUAL ● SÃO OS DADOS OBTIDOS PELO ASPEN E ■ SÃO DADOS EXPERIMENTAIS E OS PONTOS SÃO LIGADOS PELAS LINHAS DE AMARRAÇÃO 68

FIGURA 4.36 – ANÁLISE DO ELL UTILIZANDO O COEFICIENTE DE PARTIÇÃO DO METANOL COM A FRAÇÃO MOLAR DO METANOL NA FASE DE METI OLEATO NA T=40°C E P=1 ATM..... 71

FIGURA 4.37 – ANÁLISE DO ELL UTILIZANDO O COEFICIENTE DE PARTIÇÃO DO METANOL COM A FRAÇÃO MOLAR DO METANOL NA FASE DE METI OLEATO NA T=60°C E P=1 ATM..... 71

FIGURA 4.38 – ANÁLISE DA VOLATILIDADE RELATIVA DO METANOL COM A FRAÇÃO MOLAR DO METANOL NA FASE DE METIL OLEATO NA T=40°C E P=1 ATM..... 72

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – VANTAGENS DO BODIESEL EM RELAÇÃO AO DIESEL COMERCIAL	7
TABELA 2.2 – PROPRIEDADES FÍSICAS DE GÁS, LÍQUIDOS E FLUIDO SUPERCRÍTICO.....	17
TABELA 2.3 – COMPARAÇÃO ENTRE O PROCESSO CONVENCIONAL E A PRODUÇÃO DE BODIESEL A PARTIR DE METANOL SUPERCRÍTICO.....	20
TABELA 3.1 – SISTEMAS BINÁRIOS INVESTIGADOS NESSE TRABALHO EM ALTAS PRESSÕES.....	29
TABELA 3.2 – SISTEMAS BINÁRIOS INVESTIGADOS NESSE TRABALHO EM BAIXAS PRESSÕES	30
TABELA 4.1 – 1 PARÂMETRO DE INTERAÇÃO E 1 TERMO	57
TABELA 4.2 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES REGREDIDOS E OS EXPERIMENTAIS.....	58
TABELA 4.3 – 1 PARÂMETRO DE INTERAÇÃO E 2 TERMOS	59
TABELA 4.4 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES REGREDIDOS E OS EXPERIMENTAIS.....	59
TABELA 4.5 – 1 PARÂMETRO DE INTERAÇÃO E 3 TERMOS	60
TABELA 4.6 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES REGREDIDOS E OS EXPERIMENTAIS.....	62
TABELA 4.7 – MODELOS MATEMÁTICOS.....	62
TABELA 4.8 – 1 PARÂMETRO DE INTERAÇÃO E 2 TERMOS	62
TABELA 4.9 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES REGREDIDOS E OS EXPERIMENTAIS.....	63
TABELA 4.10 – MODELOS MATEMÁTICOS.....	64
TABELA 4.11 – 1 PARÂMETRO DE INTERAÇÃO E 1 TERMO	64
TABELA 4.12 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES REGREDIDOS E OS EXPERIMENTAIS.....	65
TABELA 4.13 – 1 PARÂMETRO DE INTERAÇÃO E 1 TERMO	65

TABELA 4.14 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES REGREDIDOS E OS EXPERIMENTAIS.....	66
TABELA 4.15 – DESVIOS DO ELL DOS VALORES EXPERIMENTAIS EM RELAÇÃO AOS OBTIDOS NO SIMULADOR NA TEMPERATURA DE 40°C.....	69
TABELA 4.16 – DESVIOS DO ELL DOS VALORES EXPERIMENTAIS EM RELAÇÃO AOS OBTIDOS NO SIMULADOR NA TEMPERATURA DE 60°C.....	69
TABELA 4.17 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES REGREDIDOS E OS EXPERIMENTAIS.....	76
TABELA 4.18 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES REGREDIDOS E OS EXPERIMENTAIS.....	77
TABELA 4.19 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES REGREDIDOS E OS EXPERIMENTAIS.....	78
TABELA A.1 – PARÂMETROS DE PENG-ROBINSON E SOAVE-REDLICH-KWONG	92

SUMÁRIO

CAPÍTULO 01	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVO GERAL.....	3
1.3 OBJETIVO ESPECÍFICO	3
CAPÍTULO 02 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1 MATÉRIA-PRIMA.....	4
2.2 CARACTERÍSTICAS DO BODIESEL	6
2.3 REAÇÃO QUÍMICA PARA SÍNTESE DO BODIESEL	7
2.4 CINÉTICA DA REAÇÃO	9
2.5 TÉCNICAS DE MANIPULAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL	9
2.5.1 PIRÓLISE.....	10
2.5.2 MICROEMULSÕES.....	11
2.5.3 DILUIÇÃO	12
2.5.4 TRANSESTERIFICAÇÃO.....	12
2.5.5 TRANSESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA	14
2.5.6 TRANSESTERIFICAÇÃO SUPERCRÍTICA	15
2.5.6.1 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	15
2.5.7 TRANSESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO ETANOL OU METANOL COMO REAGENTE NA CONDIÇÃO SUPERCRÍTICA	18
2.6 INFLUÊNCIA DA ÁGUA E DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES NA PRODUÇÃO DE BODIESEL SUPERCRÍTICO.....	20
2.7 PRESENÇA DE COSOLVENTES	21
2.8 GLICEROL	23
2.9 BODIESEL NO BRASIL E NO MUNDO.....	24
2.10 EQUAÇÕES DE ESTADO E EQUILÍBRIO DE FASES.....	25
CAPÍTULO 03 – MATERIAIS E MÉTODOS	28
MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
CAPÍTULO 04 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31

4.2 PROPOSTA DE FLUXO GRAMA DO PROCESSO.....	72
CAPÍTULO 05 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	79
5.1 CONCLUSÃO.....	79
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
CAPÍTULO 06 – REFERÊNCIAS.....	80
CAPÍTULO 07 – ANEXOS.....	89

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

O aumento de preço do petróleo devido a diminuição das reservas que se instaurou nas últimas décadas aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à crescente preocupação com o meio ambiente, preconizou a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo. As pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados de petróleo, o que coloca a biomassa em um papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo (Suarez *et al.*, 2009). Recentemente, devido ao aumento do preço do petróleo, a escassez dos combustíveis fósseis, aliada com as preocupações ambientais, tem-se focado em tecnologias renováveis a partir de óleos vegetais e gorduras animais para a síntese de combustíveis (Ma *et al.*, 1999).

Combustíveis a diesel são de vital importância no setor econômico de um país em desenvolvimento. A alta demanda de energia no mundo industrializado e no setor doméstico, bem como os problemas de poluição causados devido ao vasto uso desses combustíveis têm resultado em uma crescente necessidade de desenvolver fontes de energias renováveis sem limites de duração e de menor impacto ambiental. Consequentemente, estimulou recentes interesses na busca de fontes alternativas para combustíveis à base de petróleo (Geris *et al.*, 2007).

Uma alternativa possível ao combustível fóssil é o uso de óleos de origem vegetal ou animal, os quais podem ser denominados de “biodiesel” (Geris *et al.*, 2007). De um modo geral, o biodiesel foi definido pela “National Biodiesel Board” dos Estados Unidos como o derivado de monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa proveniente de fontes renováveis (Rossi *et al.*, 2000).

Os óleos vegetais e gorduras animais como combustíveis em motores de ciclo diesel já foram utilizados muito tempo antes da crise energética dos anos 70 (Knothe *et al.*, 2009). Há mais de cem anos atrás, Rudolf Diesel testou óleos vegetais como combustível em seu motor (Guo *et al.*, 2007). Já se conhecia o uso do óleo vegetal como combustível, porém com o desenvolvimento de tecnologia barata de petróleo juntamente com o desenvolvimento de motores a diesel os óleos vegetais eram utilizados esporadicamente em situações de emergência nos anos de 1930 e 1940 (Ma *et al.*, 1999).

O biodiesel é um tipo de combustível atrativo por causar menos danos ao meio ambiente e pode ser sintetizado a partir de óleos comestíveis, não comestíveis ou através de gorduras animais (Rathore *et al.*, 2007). O biodiesel é considerado um combustível alternativo promissor para substituir o diesel derivado do petróleo sem essencialmente requerer modificações no motor (Warabi, 2004).

Neste contexto, é fundamental o desenvolvimento do processo para produção do biodiesel e para tal é necessário o conhecimento da cinética da reação, das condições de equilíbrio e do modelo termodinâmico adequado. Genericamente pode-se considerar que há dois métodos de reação para obtenção do biodiesel, um com e o outro sem a presença de catalisador (Saka *et al.*, 2001). Com a presença de catalisador os modelos termodinâmicos são satisfatórios, conhecidos e desenvolvidos (Glisic *et al.*, 2009). Sem a presença de catalisador, na condição supercrítica (altas pressões) há necessidade de escolha do modelo termodinâmico mais adequado. Porém cabe ressaltar que o conhecimento do equilíbrio de fases tanto em alta quanto em baixa pressão, em uma ampla faixa de temperatura é de extrema importância para o desenvolvimento, design e otimização do processo (Hegel *et al.*, 2008).

O processo do biodiesel é amplamente estudado ao redor do mundo, porém existem dificuldades em encontrar a condição ótima de operação sem os dados de equilíbrio de fase (Kuramochi *et al.*, 2009). Para a síntese de biodiesel com catalisador (baixas pressões) muitos autores relatam que modelos como UNIQUAC, UNIFAC (Kuramochi *et al.*, 2009), dentre outros

predizem coerentemente os resultados. Em geral, pode ser observado que modelos de g^E apresentam resultados satisfatórios para o sistema de interesse a baixas e moderadas pressões.

1.2 OBJETIVO GERAL

Avaliação do desempenho de modelos termodinâmicos em diferentes condições (supercríticas e subcríticas) para previsão do comportamento de fases de sistemas envolvidos na produção e separação do biodiesel.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar os diferentes modelos termodinâmicos para sistemas a alta pressão, utilizando o simulador Aspen PlusTM. Fazer uma comparação entre diversos modelos obtidos no simulador Aspen PlusTM com os dados experimentais fornecidos pela literatura. E a partir dessas informações definir o modelo termodinâmico mais adequado para a simulação do processo de produção de biodiesel em condição supercrítica.

Avaliar os diferentes modelos termodinâmicos para sistemas a baixa pressão. Conforme citado esses modelos já são conhecidos e definidos, então será analisado se o simulador comercial Aspen PlusTM gera resultados coerentes para os pares binários em estudo em baixas pressões e comparar-se-á os resultados gerados na simulação com os obtidos experimentalmente fornecidos pela literatura.

Este trabalho visa o estudo e a análise de modelos termodinâmicos para a correlação e previsão do comportamento de fases de sistemas envolvidos na produção de biodiesel.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MATÉRIA-PRIMA

Uma das vantagens do biodiesel é que pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias-primas (Janaun *et al.*, 2010), as quais incluem a maioria dos óleos vegetais, por exemplo, óleo de soja, de caroço de algodão, de palma, de amendoim, de colza/canola, de girassol, de açafrão, de coco, de pinhão manso dentre outros; gorduras de origem animal (usualmente sebo), e também óleos de descarte (como exemplo óleos usados em frituras). No entanto a escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel depende largamente de fatores geográficos (Knothe *et al.*, 2009).

A utilização de óleos comestíveis para produção de biodiesel é considerado um grande desafio devido a relação custo-benefício (Valle *et al.*, 2010). Conforme citado há uma variedade de fontes de matéria-prima das quais se pode extrair óleo para se produzir biodiesel. Para um país de dimensões continentais como o Brasil esse fator é vantajoso. Um exemplo é o pinhão manso, que mesmo pouco conhecida, por ser perene se adapta à regiões semiáridas e tem sido ideal para produção de óleos no nordeste brasileiro através da agricultura familiar (Suarez *et al.*, 2009). Pode-se observar que a produção de biodiesel, além de todas as vantagens citadas, pode ser benéfica em um contexto social (Rathore *et al.*, 2006; Suarez *et al.*, 2009; Knothe *et al.*, 2009).

A reciclagem de resíduos agrícolas e agroindustriais vem ganhando espaço cada vez maior. Os resíduos são matéria-prima de baixo custo. Além disso, os efeitos da degradação decorrentes das atividades industriais e urbanas estão atingindo níveis cada vez mais alarmantes. Reaproveitar óleos de fritura também tem sido uma boa alternativa ambiental. Esse aproveitamento dos resíduos gerados na indústria alimentícia pode evitar o encaminhamento desses a aterros sanitários, permitindo o estabelecimento de

novas alternativas empresariais e minimizando o impacto ambiental do acúmulo desses resíduos (Rossi *et al.*, 2000). Essa recuperação do óleo utilizado em cozinha tem sido colocado em prática nos últimos anos. A prefeitura de Curitiba, por exemplo, tem um sistema de coleta de óleos de origem animal e vegetal, embalados em garrafas PET de 2 litros, em determinados pontos de coleta (prefeitura de Curitiba, 2011). Em Paranaguá houve uma parceria entre o Sistema Federação das Indústrias do Paraná (Fiep), por meio do Senai-PR, com a Prefeitura de Paranaguá, que viabilizou a construção da primeira Usina de Biodiesel a base de óleo de fritura usado e a primeira no Brasil com aplicação prática na comunidade (site da Fiep 2011). Cada vez mais os resíduos gerados na indústria alimentícia têm sido empregados para produção de biocombustíveis.

Para produção do biodiesel, além do óleo, se utiliza álcool como matéria-prima. Diversos tipos de álcoois podem ser utilizados, a escolha do álcool está relacionada com a facilidade de obtenção. Os mais utilizados são o metanol e o etanol.

O etanol é um dos combustíveis renováveis mais importantes que contribui para reduzir os impactos negativos ao meio ambiente causados no planeta devido a utilização de combustíveis fósseis. O bioetanol é proveniente da fermentação de fontes biológicas como açúcar ou milho. Também pode ser oriundo da biomassa lignocelulósica, o qual é um processo relativamente complexo, sendo essa uma das razões pela qual o etanol não é, ainda, amplamente utilizado como combustível quando comparado aos combustíveis mais baratos derivados do petróleo (Cardona *et al.*, 2007). Embora o etanol seja uma substância comum, suas propriedades termodinâmicas não foram muito bem estudadas, principalmente próxima das condições críticas (Polikhronidi *et al.*, 2007).

O metanol é o álcool mais utilizado para a produção de biodiesel sendo mais vantajoso economicamente em relação ao etanol. O metanol além de possuir um custo menor apresenta algumas vantagens físicas e químicas (Ma *et al.*, 1999). Ressalta-se que na atualidade o mercado do metanol tem,

frequentemente, enfrentado algumas mudanças devido a volatilidade do preço e a crise econômica mundial (Pellegrini *et al.*, 2011).

2.2 CARACTERÍSTICAS DO BIODIESEL

O biodiesel é miscível com o diesel de petróleo em qualquer proporção. Em muitos países, esta propriedade levou ao uso de misturas binárias diesel/biodiesel, ao invés do biodiesel puro. É importante salientar que estas misturas binárias não podem ser caracterizadas como biodiesel. Muitas misturas desse tipo são designadas por acrônimos como B20, que representa uma mistura de 20% (v/v) de biodiesel no diesel de petróleo (Knothe *et al.*, 2009). A Tabela 01, a seguir, apresenta algumas vantagens do biodiesel em relação ao diesel comercial.

Tabela 2.1: Vantagens do biodiesel em relação ao diesel comercial.

Características	Propriedades Complementares
Características químicas apropriadas	Livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetanos, ponto de combustão apropriado, excelente lubricidade, não tóxico e biodegradável.
Ambientalmente Benéfico	Nível de toxicidade compatível ao sal ordinário, com diluição tão rápida quanto ao do açúcar (Departamento de agricultura dos Estados Unidos)
Menos poluente	reduz sensivelmente as poluições de (a) partículas de carbono (fumaça), (b) monóxido de carbono, (c) óxidos sulfúricos e (d) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
Economicamente competitivo	Complementa todas as novas tecnologias do diesel com desempenho similar e sem a exigência da instalação de uma infraestrutura ou política de treinamento.
Reduz aquecimento global	O gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera.
Economicamente atraente	Permite a valorização de subprodutos de atividades agroindustriais, aumento da arrecadação de ICMS, aumento da fixação do homem no campo e de investimentos. complementares em atividades rurais.
Regionalização	Pequenas e médias plantas para a produção de biodiesel, podem ser implantadas em diferentes regiões do país, aproveitando a matéria-prima disponível em cada local.

Fonte: Rossi, 1999.

2.3 REAÇÃO QUÍMICA PARA SÍNTESE DE BIODIESEL

Para se produzir biodiesel, óleos vegetais e gorduras animais sofrem uma reação, que é chamada de reação de transesterificação, na qual as moléculas de triacilgliceróis reagem com as moléculas de álcool para produzir alquil ésteres e glicerol. A reação global de síntese do biodiesel é apresentada a seguir na Figura 2.1. O álcool mais comumente utilizado nessa reação é o

metanol, porém, podem-se utilizar outros álcoois como o etanol, isopropanol ou butanol.

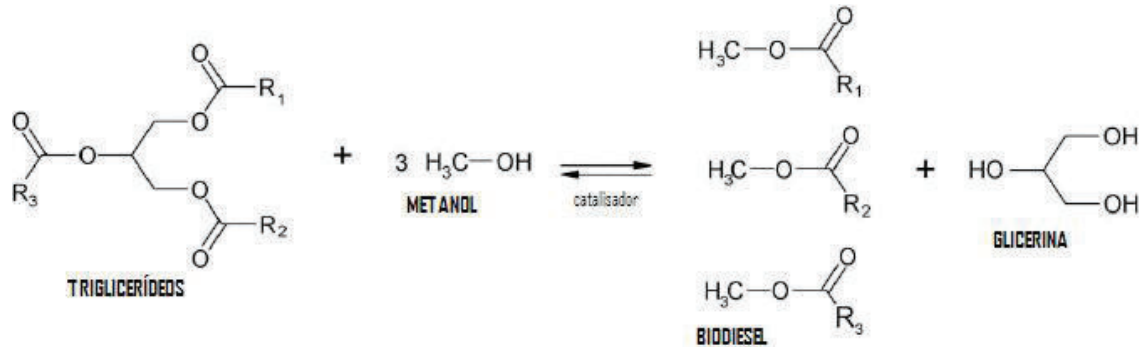
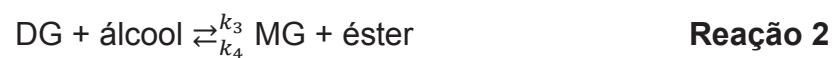
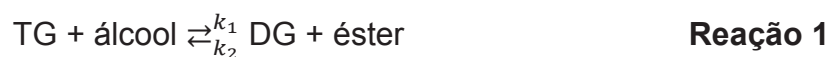


Figura 2.1. Reação global de transesterificação para produção de biodiesel.

A reação ocorre em etapas e o mecanismo da reação será apresentado na sequência. Na primeira reação o triglicerídeo (TG) reage com o álcool formando o diglicerídeo (DG). Então o diglicerídeo reage com outra molécula de álcool formando o monoglicerídeo (MG) em uma segunda reação. Por último o monoglicerídeo reage com uma terceira molécula de álcool e forma glicerol em uma terceira reação. O mecanismo proposto da reação é apresentado:



Quimicamente os óleos vegetais e gorduras animais (moléculas de triglicerídeos) são constituídos de três ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol. Esses ácidos graxos variam na extensão da cadeia carbônica, no número, orientação e posição das

ligações duplas (Geris *et al.*, 2007). Os TG de óleos vegetais e gordura animal contêm diferentes tipos de ácidos graxos. Portanto diferentes tipos de ácidos graxos podem estar ligados a cadeia de glicerol. Ou seja, os diferentes tipos de AG que estão contidos no TG revelam o perfil do AG de óleos vegetais e gorduras animais. Cada ácido graxo apresenta propriedades químicas peculiares, o perfil do ácido graxo é, provavelmente, o parâmetro de maior influência sobre as propriedades dos óleos vegetais e gorduras animais de onde se originam (Knothe *et al.*, 2009).

2.4 CINÉTICA DA REAÇÃO

Para se produzir biodiesel de uma maneira convencional não existe uma equação cinética pronta que sirva para qualquer situação. Pois cada tipo de matéria-prima pode produzir um biodiesel com qualidade diferente assim como a presença de água e ácidos graxos livres podem influenciar de maneira diferente cada reação. Para a síntese de biodiesel através da rota supercrítica, a reação não é fortemente influenciada pela água ou pela presença de ácidos graxos livres, ou seja, a cinética possivelmente não sofreria grande influência devido a esses fatores. Diasakou *et al.* (1998) propuseram um modelo de cinética da reação considerando que ocorresse em etapas. Alguns anos mais tarde Saka *et al.* (2001) propuseram um modelo cinético mais simplificado ignorando os intermediários e considerando apenas a reação global, da mesma maneira Joelianingsih *et al.* (2008) publicaram um trabalho considerando apenas a reação em uma etapa. Conhecer a cinética da reação é importante para o desenvolvimento e modelagem do processo de obtenção de biodiesel.

2.5 TÉCNICAS DE MANIPULAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL

Há muitos relatos em artigos históricos da utilização do óleo vegetal como combustível. Foi utilizado nas colônias europeias, buscando torna-las

autossuficientes em aplicações fundamentais como a geração de energia. (Knothe *et al.*, 2009).

Os óleos vegetais também foram utilizados como combustíveis em situações de emergência. Por exemplo durante a Segunda Guerra Mundial o Brasil proibiu a exportação de algodão porque poderia ser utilizado para substituir a importação de óleo diesel (Knothe *et al.*, 2009).

O uso de óleos vegetais como combustível alternativo para equipamentos a diesel é considerado insatisfatório e impraticável, por apresentar uma série de fatores limitantes, como alta viscosidade, conteúdos de ácidos graxos livres, combustão incompleta e baixa volatilidade que resulta na formação de depósitos nos injetores de combustível das máquinas. Para superá-los, os triacilgliceróis devem ser manipulados de alguma maneira para se tornarem compatíveis com as máquinas existentes (Geris *et al.*, 2007).

Muito tem sido feito para desenvolver produtos derivados de óleo para aproximá-los do diesel obtido do petróleo. Os maiores problemas associados a isso são a alta viscosidade, baixa volatilidade e características poli-insaturadas (Demirbas, 2005). Não é recomendável se utilizar o óleo vegetal ou animal diretamente no motor. É necessário alguma manipulação no óleo para aumentar a viabilidade do seu uso, as principais são:

- I. Pirólise
- II. Microemulsões
- III. Diluição
- IV. Transesterificação

2.5.1 PIRÓLISE

A Pirólise ou craqueamento se refere ao processo da mudança causada pela aplicação de energia térmica, envolve a clivagem de ligações químicas para formar moléculas menores. Muitos pesquisadores investigam o uso da pirólise de triacilgliceróis com o objetivo de produzir biodiesel para motores. A

decomposição térmica de triacilgliceróis produz componentes de diversas classes incluindo alcanos, alquenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos. Diferentes tipos de óleos vegetais apresentam grandes diferenças quando são decompostos termicamente. Também possuem baixa viscosidade e alto número de cetanos quando comparados com os óleos vegetais puros. Quando os óleos vegetais sofrem craqueamento eles possuem quantidades aceitáveis de sulfatos, água e sedimentos (Knothe *et al.*, 2009). Entretanto em termos de cinzas e resíduos de carbonos possuem quantidades não aceitáveis. Além disso, os produtos são similares aos obtidos dos derivados de petróleo (gasolina e petrodiesel), porém durante o processo térmico há remoção do oxigênio o que elimina os benefícios ambientais de utilizar um combustível oxigenado (Fukuda *et al.*, 2001).

2.5.2 MICROEMULSÕES

O uso de microemulsões serve para formular combustíveis híbridos pela mistura de alcoóis de baixa massa molar para reduzir a viscosidade de óleos vegetais. Alcoóis como o metanol ou etanol apresentam solubilidade limitada em óleos vegetais não polares. Entretanto componentes anfílicos podem ser adicionados para aumentar a solubilidade, ou diminuir o óleo e reduzir a viscosidade. A solubilização é definida como a dispersão de uma substância parcialmente insolúvel em um solvente, formando uma solução isotrópica termodinamicamente estável quando um componente anfílico é adicionado. A formulação de combustíveis desses híbridos pela solubilização de misturas de óleo/álcool vegetal através da adição de componentes anfílicos foi inicialmente referenciada como microemulsificação. A microemulsificação é uma dispersão equilibrada de microestruturas fluidas óticamente isotrópicas com um diâmetro médio menor do que $\frac{1}{4}$ do comprimento de onda da luz visível, que se forma espontaneamente sob adição de componentes anfílicos a mistura de líquidos que de outra forma, seriam quase imiscíveis. Diferentemente das emulsões, as microemulsões são termodinamicamente estáveis e não requerem agitação para permanecer em fase simples ou

solução translúcida sob temperatura e pressão constantes (Knothe *et al.*, 2009). Entretanto em uma classificação realizada em um teste de resistência em laboratório apresentou-se que houve fixação nos bicos injetores, depósito de carbonos pesados, combustão incompleta e aumento da viscosidade do óleo lubrificante (Fukuda *et al.*, 2001).

2.5.3 DILUIÇÃO

A diluição de óleos vegetais pode ser realizada através da adição de petrodiesel, um solvente ou etanol (Srivastava *et al.*, 1999). Diversos testes foram realizados com a diluição dos óleos. Segundo Knothe *et al.* (2009) os resultados obtidos para a diluição com diesel foram variados, e muitos estudos concluíram que as composições de óleo vegetal e diesel não são adequadas para o abastecimento de longa duração de motores diesel de injeção direta. Ziejewski *et al.* (1984) reportaram um estudo a diluição de diesel em óleo de girassol e também concluíram que a mistura não é adequada para longa duração em motores diesel de injeção direta devido a formação de coque e a fixação da mistura nos bicos injetores.

2.5.4 TRANSESTERIFICAÇÃO

No item 2.3 desse trabalho foi apresentada a reação global de obtenção do biodiesel que é uma reação de transesterificação que pode ser catalisada ou não. Diversos tem sido os catalisadores, ácidos, básicos e enzimáticos propostos para essa reação. A transesterificação é um processo relativamente simples na qual pode-se conseguir mais de 98% de conversão (Janaun, 2010).

Dentre os diversos métodos de síntese de biodiesel, a rota através da transesterificação alcalina de óleos e gorduras é, atualmente, a mais utilizada no Brasil e no mundo (Isayama, 2008). Nessa reação, o óleo ou gordura, que são compostos basicamente de tri-ésteres da glicerina com ácidos graxos, é

misturado a metanol ou etanol e, na presença de um catalisador ou não, dá origem a uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e glicerina. Essa mistura de ésteres metílicos ou etílicos é o que se conhece atualmente como biodiesel. A reação de transesterificação é bem estudada e estabelecida principalmente utilizando-se catalisadores ácidos ou básicos (Suarez *et al.*, 2009).

Ressalta-se que a transesterificação catalisada por ácido é muito mais lenta do que a catalisada por base (Vieitez *et al.*, 2010). Por esse motivo a catálise alcalina é muito mais utilizada comercialmente. Dentre os ácidos utilizados para a transesterificação estão o ácido sulfúrico, fosfórico, clorídrico e ácidos orgânicos sulfônicos. Dentre as bases estão o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio, dentre outros. O resultado obtido através da esterificação catalisada por ácido ou base como catalisador é complicado. Os produtos da reação são separados em duas fases: uma fase com éster e uma fase com glicerol. O álcool pode ser removido das duas fases através de uma destilação, porém a remoção dos catalisadores e dos subprodutos formados (sabão, por exemplo) é mais complicada (Rathore, 2006). Outra desvantagem é a grande quantidade de água na lavagem do sal obtido na neutralização do catalisador (Janaun *et al.*, 2010).

A transesterificação alcalina com glicerídeos e álcool deve ser substancialmente anidro. A água causa uma reação parcial, a saponificação, que gera sabão (Rathore, 2006 apud Wright *et al.*, 1994). O sabão consome o catalisador e reduz a eficiência catalítica, além de acarretar aumento na viscosidade, formação de gel e dificuldade de formação de Glicerol (Ma *et al.*, 1999). Por outro lado, a presença de água favorece também a reação de hidrólise dos ésteres presentes e dos glicerídeos formando ácidos graxos que, por sua vez, consomem catalisador e formam mais sabão. Como existem no processo diversas reações reversíveis em equilíbrio, uma solução para este problema seria a adição de grandes excessos de álcool e catalisadores, porém isto só é possível para teores não muito altos de impurezas, além de encarecer o processo de produção de biodiesel. Assim, o uso de óleos e gorduras brutas ou álcool hidratado, é algo extremamente desejável para tornar o processo mais barato, o que se torna impossível pela rota alcalina tradicional, porque

seria muito difícil obter um biodiesel em conformidade com as especificações exigidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (Suarez *et al.*, 2009).

Para reduzir os impactos ambientais, melhorias na eficiência da lavagem e no tratamento de efluente são necessárias. Recentemente há pesquisa sobre lavagem a seco a qual seletivamente absorve as impurezas do produto. Os estudos mais atuais também têm focado nas pesquisas de adsorventes (Janaun *et al.*, 2010).

Devido aos problemas na síntese de biodiesel através de catalisadores básicos tradicionais propôs-se diversas novas classes de catalisadores, tais como enzimas, bases orgânicas, complexos metálicos, aluminossilicatos e óxidos metálicos. A principal vantagem destas novas classes de catalisadores é o fato deles não formarem sabões na presença de ácidos graxos livres e fosfolipídios, o que facilita a separação dos produtos no final da alcoólise (Suarez *et al.*, 2009).

2.5.5 TRANSESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA

No contexto biotecnológico existe o processo enzimático, que é muito promissor devida a alta seletividade e a operação em condições brandas. A transesterificação enzimática de triglicerídeos oferece uma atraente alternativa em relação ao processo convencional. Reações biológicas são similares aos processos químicos exceto que os catalisadores são biológicos (Rathore, 2006).

Lípases são uma família de enzimas que catalisam a hidrólise de gorduras, transesterificação, alcoólise, e esterificação (Foresti *et al.*, 2007). Elas têm uma excelente atividade catalítica e estabilidade em meios não aquosos, o que facilita a transesterificação durante a produção de biodiesel (Villeneuve *et al.*, 2000).

Em contraste com o processo convencional se oferece específicos ésteres alcalinos (alquil ésteres), fácil recuperação do glicerol, dentre outras vantagens. Uma desvantagem do processo enzimático é o alto custo da enzima comparado com o tradicional catalisador químico, e o reciclo das enzimas é requerido (Rathore, 2006). O processo enzimático ainda não pode competir com outros processos em escala industrial (Kiss, 2010; Vieitez *et al.*, 2010).

2.5.6 TRANSESTERIFICAÇÃO SUPERCRÍTICA

Além dos métodos de obtenção citados, existe a síntese de biodiesel não catalítica, utilizando fluido na condição supercrítica.

2.5.6.1 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Fluidos homogêneos são normalmente divididos em duas fases, líquidos e gases. Contudo a distinção nem sempre pode ser obtida com nitidez, porque as duas fases são indistinguíveis no chamado ponto crítico (Van Ness *et al.*, 2000). Chega-se ao ponto crítico no momento em que a pressão e a temperatura chegam a um determinado ponto (P_c e T_c), conforme apresentado na Figura 2.2 a seguir:

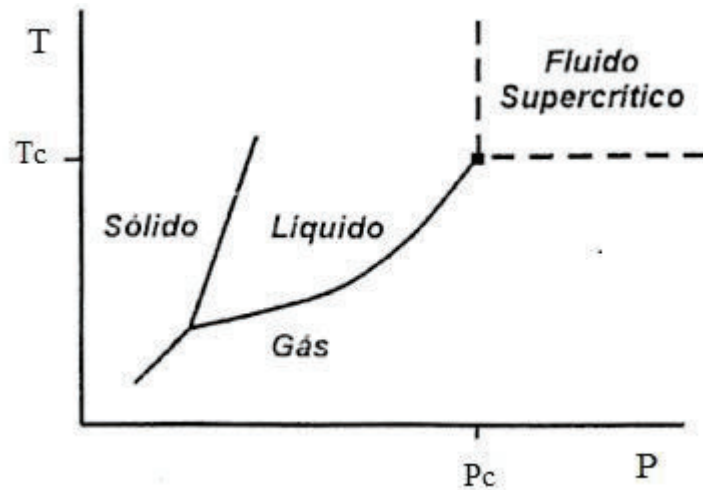


Figura 2.2. Ponto Crítico no Diagrama de fases.

Nos últimos anos se tem feito pesquisas relacionadas aos fluidos supercríticos e cada vez mais se tem provado que eles são inofensivos ao meio ambiente quando utilizados em processos químicos. Muitos novos processos e produtos tem sido desenvolvidos utilizando as propriedades dos fluidos supercríticos (Hauthal, 2001).

As misturas químicas nas condições supercríticas apresentam um diagrama de fases muito mais complicado, assim como um efeito de uma nova fenomenologia. Neste contexto, o rápido desenvolvimento desses dos diagramas de fases merecem atenção para o desenvolvimento confiável nas aplicações de engenharia (síntese, operações de separação e outras) (Hauthal, 2001).

A descoberta do poder de solubilização dos fluidos supercríticos ocorreu no final do século XIX, porém seu uso só se verificou quase um século depois (Carrilho, 2001).

Entender a natureza das forças intermoleculares em um fluido supercrítico é o avanço para o desenvolvimento e uso dessa nova tecnologia. Entretanto, experimentos e investigações teóricas ainda são escassos, principalmente para álcoois, embora esses sejam importantes co-solventes. Ainda há muitos questionamentos sobre as forças intermoleculares, a estrutura

microscópica e as propriedades dinâmicas. Porém, recentemente, o interesse relacionado a essa área tem aumentado significativamente (Zhang *et al.*, 2005).

Hannay e Hogarth (1879) foram os primeiros a descobrirem o poder de solvatação dos fluidos supercríticos quando estudaram a solubilidade de cloretos metálicos em etanol supercrítico. As propriedades físico-químicas de um fluido supercrítico são intermediárias às dos gases ou dos líquidos e, muitas vezes, se aproximam às melhores características de cada um, por exemplo, o alto poder de solvatação de um líquido e a baixa viscosidade de um gás (Carrilho *et al.*, 2001). A Tabela 2.2 apresenta as principais características de um fluido supercrítico quando comparado com fluidos gasosos e líquidos.

Tabela 2.2: Propriedades físicas de gás, líquidos e fluido supercrítico.

Propriedade	Unidade	Gás	Líquido	Fluido Supercrítico
Densidade (ρ)	g/ml	$10^{-4}/10^{-3}$	$\cong 1$	0,2/0,9
Difusibilidade (D)	cm ² /s	$10^{-2}/1$	$<10^{-5}$	$10^{-4}/10^{-3}$
Viscosidade (μ)	Poise	10^{-4}	10^{-2}	$10^{-4}/10^{-3}$

Fonte: Carrilho *et al.*, 2001.

A densidade de um fluido supercrítico é maior que a dos gases e muito próxima a dos líquidos. Existe um relacionamento direto entre a densidade de um fluido supercrítico e o seu poder de solvatação, o qual, devido à sua alta compressibilidade, é fortemente dependente da pressão. A viscosidade do fluido supercrítico é muito similar a dos gases. Os coeficientes de difusão dos solutos são maiores em fluidos supercríticos que nos líquidos, porém é menor que nos gases. Então, a transferência de massa é mais rápida em fluidos supercríticos que em fases líquidas (Carrilho *et al.*, 2001).

A utilização de fluido supercrítico tem recebida especial atenção devido ao potencial no desenvolvimento de técnicas de separação alternativas como resultado das únicas e vantajosas propriedades do estado supercrítico (Alvarado *et al.*, 2001). Dentre as principais vantagens da aplicação de fluidos supercríticos, destaca-se

- Controle do comportamento da fase para se obter a homogeneidade requerida na separação;
- O aumento da difusão pode acelerar as reações, tanto homogêneas quanto heterogêneas, quando a difusão é o fator que controla;
- Tem-se uma melhoria no controle reacional, através da pressão e temperatura, os quais aumentam o controle do caminho da reação e produtos (Rathore, 2006).

A partir da utilização de um meio supercrítico é possível aumentar a seletividade da reação. Enquanto se mantém altas conversões, para dissolver o reagente e catalisar o fluido em uma única fase e manter a reação homogênea. Então, para capitalizar as características do solvente de um fluido supercrítico e separar as espécies do produto dos reagentes, catalisador e produtos não desejados. Além de tudo, há evidência que as reações em fluidos supercríticos são mais “limpas” e geram menos subprodutos (Rathore, 2006).

2.5.7 TRANSESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO ETANOL OU METANOL COMO REAGENTE NA CONDIÇÃO SUPERCRÍTICA

Outra proposta para transformar matérias-primas com altos teores de ácidos graxos em biodiesel é realizar a reação de transesterificação de óleos com metanol ou etanol na condição supercrítica. A vantagem desse método é que se consegue o produto desejado sem a utilização de catalisadores.

Nos últimos anos, diversos trabalhos têm sido apresentados em relação a produção de biodiesel com álcool na condição supercrítica e muitos pesquisadores reportaram a superioridade desse processo em relação ao método convencional (Rathore, 2006 apud Kusdiana e Saka, 2001; Madra *et al.*, 2004). Um dos méritos desse método é relacionado ao curto tempo de residência. Vale ressaltar que por ser um processo não catalítico, a purificação após a reação pode ser simplificada, quando comparada com o método tradicional no qual todo catalisador e sabão devem ser retirados do produto formado. Como resultado pode-se obter menor gasto energético. Ainda, esse

novo processo pode oferecer um meio alternativo para a conversão do óleo vegetal para ésteres metílicos e etílicos de uma maneira mais simples, segura, em um processo compacto, com menos operações unitárias nas etapas de separação e purificação do biodiesel e do glicerol do que o alcalino-catalisado além de ser uma maneira muito menos prejudicial ao planeta. (Rathore, 2006)

Há diversas tecnologias que são atualmente utilizadas para a produção de biodiesel. Conforme supracitado a tecnologia alcalina é a mais desenvolvida entre os processos de produção de biodiesel, entretanto há diversas dificuldades na recuperação do glicerol, há necessidade de remoção do catalisador. Entretanto em óleos contendo ácidos graxos ou água ocorrerá uma transesterificação incompleta e os ácidos da gordura reagem com o catalisador alcalino para formar sabões, produto que deve ser retirado após a reação. Tais resultados negativos podem ser eliminados se a transesterificação for não catalítica. Nos últimos anos diversas pesquisas têm sido realizadas tanto com metanol supercrítico quanto com etanol supercrítico (Saka *et al.*, 2001). A Tabela 2.3 a seguir apresenta resultados fornecidos no trabalho de Saka *et al.* (2001) na comparação entre o processo convencional e a produção do biodiesel a partir de metanol supercrítico.

Tabela 2.3: Comparação entre o processo convencional e a produção do biodiesel a partir de metanol supercrítico.

	Método Comum	Metanol supercrítico
Tempo de reação	1-6 h	240 s
Condição de reação	0,1 MPa, 30-65°C	35 MPa, 350°C
Catalisador	Ácido ou base	Nenhum
Ácidos graxos	Produto saponificado	Ésteres metílicos
Produção	97 %	98,5 %
Purificação	Metanol, catalisador e produtos da saponificação	Metanol
Processo	Complicado	Simples

Fonte: Saka *et al.*, 2001.

A partir de estudos realizados e apresentados na literatura pode ser observado a superioridade do processo do metanol supercrítico em relação ao processo não-catalisado. Levando-se em conta todas as considerações feitas e as vantagens apresentadas observa-se que o método com metanol supercrítico é mais eficiente, mais simples (Saka *et al.*, 2001).

Diversos estudos foram feitos utilizando metanol na condição supercrítica. Segundo Rathore (2006), a utilização de etanol na condição supercrítica também oferece resultados satisfatórios. O que pode ser vantajoso de acordo com a realidade brasileira para produção de etanol em grande quantidade.

2.6 INFLUÊNCIA DA ÁGUA E ÁCIDOS GRAXOS LIVRES NA PRODUÇÃO DE BODIESEL SUPERCRITICO

No método de transesterificação convencional de gorduras e óleos vegetais para produção de biodiesel, ácidos graxos livres e água produzem

efeitos negativos. A presença de água e ácidos graxos favorecem a produção de sabão, consomem o catalisador e reduzem a sua eficiência, o que resulta em baixa conversão (Kusdiana e Saka, 2004).

Kusdiana et al. (2004) e Tan et al. (2010) realizaram alguns experimentos para avaliar o efeito da água na produção de biodiesel em condições supercríticas. Kusdiana e Saka (2004) reportaram através de seus experimentos utilizando metanol supercrítico que uma quantidade de água adicionada no sistema reacional não apresentou efeito significativo na conversão. Uma conversão completa foi observada para qualquer nível de água. Tan et al. (2010) também fizeram um experimento sobre o efeito da água utilizando metanol e óleo na condição supercrítica e chegaram na mesma conclusão, que o tratamento não é afetado pela presença de água no óleo.

Além disso é importante destacar que a adição de água na produção de biodiesel na condição supercrítica teve uma característica de facilitação na separação do glicerol, pois o glicerol é mais solúvel na água do que no metanol (Kusdiana et al. 2004).

Além da influência da água é importante se avaliar a importância de ácidos graxos livres nos óleos e gorduras que também são incômodos na produção de biodiesel devido à reação secundária que ocorre com o catalisador alcalino e gera produto saponificado (Tan et al., 2010). Kusdiana et al. (2004), assim como Tan et al. (2010) reportaram em seus respectivos estudos o efeito de ácidos graxos livres na produção de biodiesel supercrítico. Eles concluíram que a presença de ácidos graxos livres não afeta negativamente a produção de biodiesel em condições supercríticas.

2.7 PRESENÇA DE COSOLVENTES

Embora haja uma enorme perspectiva para obtenção de biodiesel através do método supercrítico, as condições exigidas para isso são de altas temperaturas e altas pressões (Tan et al., 2010). A reação requer uma

temperatura na faixa entre 350-400°C e a pressão em torno de 45-65 MPa, que nem sempre são fáceis de se obter na indústria. Além de que altas temperaturas e pressões levam a um alto consumo energético e alto custo de operação e manutenção do processo (Han *et al.*, 2005). Estes são alguns dos obstáculos para esse processo se tornar comercializável. Existem alguns estudos que apontam a possibilidade de utilizar um co-solvente não polar o qual pode reduzir as condições severas da operação supercrítica. Esse parâmetro é crucial para reduzir as condições do método de operação supercrítica do metanol e conseqüentemente diminuir o custo total do biodiesel. Diversas pesquisas têm sido realizadas para se investigar o efeito do uso do co-solvente na reação com metanol supercrítico. Um exemplo foi o estudo de Cao *et al.* (2004) que foi conduzido utilizando propano como co-solvente na reação de metanol supercrítico com óleo de soja. Foi verificado que o propano é um excelente co-solvente para óleo e tem a característica de reduzir a temperatura de operação da reação. Yin *et al.* (2008) realizaram um estudo para a reação de metanol supercrítico com hexano e dióxido de carbono como co-solventes e reportaram que a presença desses compostos em pequenas quantidades podem melhorar a conversão devido ao aumento da solubilidade entre o óleo e o metanol a uma temperatura de reação e possibilita aumentar a taxa da reação (Tan *et al.*, 2010).

Do ponto de vista investigativo é de grande interesse prático o uso de co-solventes em processos químicos, o qual pode aumentar a solubilidade mútua entre o metanol e o óleo vegetal, em reações em baixas temperaturas. Existe mais de uma possibilidade de ponto crítico para sistemas binários, portanto se acredita que a adição de um co-solvente apropriado pode diminuir o ponto crítico da mistura metanol + óleo + co-solventes e permitir que a reação supercrítica seja realizada em condições mais brandas (Han *et al.*, 2005).

O CO₂ pode ser utilizado como co-solvente, uma vez que o CO₂ supercrítico pode ser um bom solvente para pequenas e moderadas moléculas orgânicas, além de ser um produto de baixo custo. Han *et al.* (2005) afirmaram, que o método utilizando metanol supercrítico com a presença de um co-solvente é superior ao método convencional. Como co-solvente, o CO₂ é fácil de ser adicionado ao sistema da mesma maneira que é facilmente removido

quando a reação estiver completa. Um bom motivo para se utilizar esse método é que à temperatura e pressão mais baixas são requeridas. Além disso, devida a ausência de catalisador, a purificação dos produtos após a reação é simplificado. Ressalta-se que quando comparado com o método convencional através do metanol supercrítico, menos energia é requerida no processo (Han *et al.*, 2005).

Tem sido estudada, também a adição de N₂ como co-solvente ao invés de CO₂. A adição de N₂ foi considerada boa sob o ponto de vista que aumenta a estabilidade à oxidação e a redução total de glicerol contida no equilíbrio da transesterificação. Através dessas linhas de evidência, fica claro que a adição de N₂ no processo de metanol supercrítico pode ser promissor em processos para a produção de biodiesel de alta qualidade (Imahara *et al.*, 2009).

2.8 GLICEROL

Conforme pôde ser observado na reação global apresentada, quando se produz biodiesel um dos produtos formados é o glicerol. Sendo este inevitável na síntese de biodiesel. Espera-se que a produção de biodiesel aumente no futuro, então torna-se uma questão de interesse encontrar uma efetiva utilização para o glicerol (Saka *et al.*, 2010). O glicerol também é conhecido como propano-1-2-3-triol é um líquido claro, viscoso, de gosto doce e higroscópico a temperaturas ordinárias acima de seu ponto de fusão. Ocorre naturalmente em formas combinadas, como os glicerídeos, em todos os óleos graxos de animais e vegetais, é recuperado como um coproduto quando os óleos são saponificados no processo de manufatura de sabões, quando os óleos ou gorduras são empregados na produção de ácidos graxos, ou quando óleos ou gorduras são transesterificados com álcool para produzir alquil ésteres. Há diversos usos para o glicerol, tais como: fabricação de remédios, cosméticos, pasta de dentes, espuma de uretano, resinas sintéticas, borrachas de ésteres e também na produção de tabaco (Knothe *et al.*, 2009). Mesmo sendo utilizado na fabricação de diversos produtos, na rota alcalina-catalisada

a fase glicerol possui metanol, água, catalisador e sabão. O preço do glicerol bruto é extremamente baixo, \$0,1/kg, quando comparado com a purificação do glicerol que é aproximadamente \$1,3-2,0/kg. Se o custo de transporte for levado em consideração o preço do glicerol é considerado não econômico (Saka *et al.*, 2010).

2.9 O BIODIESEL NO BRASIL E NO MUNDO

Além do desenvolvimento científico e tecnológico, uma questão que permeia a utilização de biomassa para produzir combustível é o dilema entre a segurança alimentar e energética. Se, por um lado, Brasil e Estados Unidos incentivam a produção dos biocombustíveis chamados de primeira geração, tais como álcool e biodiesel, por outro lado diversos países e organismos internacionais mostram a preocupação no aumento da crise mundial dos alimentos, argumentando que ela foi agravada pelo deslocamento das áreas tradicionalmente utilizadas para o cultivo de alimentos para a produção de insumos destinados à indústria dos biocombustíveis (Suarez *et al.*, 2009).

No atual estado da arte é provável que em muitos países ocorra o deslocamento das áreas destinadas à produção de alimentos para que se possa produzir biocombustíveis, mas no Brasil há várias opções viáveis para que não ocorra tal problema. Por exemplo, pastagens já abandonadas pela agropecuária no Centro-oeste ou áreas degradadas da Amazônia poderiam servir, respectivamente, de terras para o plantio de cana-de-açúcar e palmáceas oleaginosas destinadas à produção dos biocombustíveis, sem prejudicar a produção de alimentos. Deve-se levar em conta que o Brasil detém tecnologia altamente eficiente para a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar. Segundo estimativa do IBGE, em 2008 todo o complexo da cana-de-açúcar ocupou apenas 13,35% da área utilizada para agricultura no Brasil, sendo suficiente para produzir o açúcar para abastecer o nosso consumo interno e exportação e suprir a nossa demanda crescente por etanol combustível (Suarez *et al.*, 2009).

Conclui-se que a realidade brasileira tem tranquilidade em relação à disponibilidade de áreas para o cultivo de matérias-primas dos biocombustíveis para abastecer o mercado local, entretanto a maioria dos países apresenta problemas potenciais de impacto na produção de alimentos. Essa conjuntura torna imperativo o desenvolvimento de novas tecnologias e a busca por matérias-primas alternativas no sentido de melhorar a produção energética e o potencial econômico em relação ao biodiesel ou ao álcool, dentro de um modelo sustentável e capaz de suprir a demanda por alimentos. Há um esforço mundial neste sentido que é compartilhado pelo Brasil porque, apesar de não haver aparente risco de segurança alimentar, o avanço tecnológico poderá permitir ao nosso país se firmar como um dos líderes mundiais na produção de biocombustíveis sem prejudicar a nossa produção de alimentos (Suarez *et al.*, 2009).

2.10 EQUAÇÕES DE ESTADO E EQUILÍBRIO DE FASES

O aumento do uso de computadores no design de processos químicos despertou interesse na representação analítica do comportamento de fases para sistemas multicomponentes. Essa descrição deve ser quantitativamente acurada. Os métodos práticos que representam o comportamento das fases podem ser divididos em coeficientes de atividade e nas equações de estado (Mathias, 1983).

Desde que Van der Waals propôs a primeira versão da sua equação de estado há mais de um século atrás, muitas modificações tem sido propostas na literatura para melhorar as previsões volumétricas, termodinâmicas e as propriedades do equilíbrio de fase. Sabe-se que uma equação de estado cúbica, ou algum modelo de coeficiente de atividade não podem prever confiavelmente as propriedades termodinâmicas e de equilíbrios de fase para qualquer situação (Valderrama, 2003). Equações cúbicas de estado são amplamente utilizadas em aplicações industriais devido a simplicidade e a exatidão em prever propriedades termodinâmicas de componentes puros e

misturas nas fases líquidas e vapor. A habilidade dessas equações em prever o equilíbrio de fases depende não somente da escolha apropriada de regras de mistura mas também da escolha do termo de atração para componentes puros (Neau *et al.*, 2009). O quão acurado serão os resultados dependem também da escolha da função $\alpha(T)$, numerosos modelos foram desenvolvidos na literatura com esse propósito, em exemplo foi o modelo desenvolvido por Boston-Mathias utilizado em aplicações supercríticas (Neau *et al.*, 2009(b)).

Para cada sistema estudado com suas condições de temperaturas e pressão devem ser avaliados e escolhidos os modelos adequados para predição dos resultados com confiabilidade. Nos tópicos anteriores se discutiu a importância do biodiesel e suas características. Em nível de processo é de extrema importância conhecer as condições de equilíbrio de fases para se ter um projeto apropriado.

As reações não catalíticas para produção de biocombustível ocorrem em altas condições de pressão e temperatura. Conforme foi supracitado a cinética da reação na condição supercrítica foi estudada experimentalmente por diversos pesquisadores (Diasakou *et al.*, 1998; Kusdiana *et al.*, 2001). Nesse cenário se torna fundamental o estudo do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários envolvidos no processo por apresentarem importância no mecanismo da reação e na cinética do processo (Glisic *et al.*, 2010). Para o projeto de um processo de separação é essencial conhecer o comportamento da mistura a ser separada. Em princípio, o comportamento de fases de misturas multicomponentes pode ser predito através de subsistemas binários. Ou seja, o conhecimento do equilíbrio líquido-vapor fica em evidência em um processo, por exemplo com ele se pode prever a eficiência da separação de ácidos graxos (Weber *et al.*, 1999).

O equilíbrio de fases em sistemas binários para produção de biodiesel supercrítico é outro assunto que tem sido estudado por diversos grupos de pesquisa, e os dados experimentais obtidos são ajustados empregando-se equações de estado. Esses pesquisadores medem o equilíbrio líquido-vapor para diversas temperaturas e, normalmente, plotam diagramas do tipo P_{xy} para

situações de altas pressões (Glisic et al, 2007; Shimoyama et. al 2007, Shimoyama et. Al 2008; Shimoyama et. al 2009).

Em baixas pressões, segundo a teoria termodinâmica, se houver falta de dados experimentais disponíveis o modelo UNIFAC é capaz de prever os dados de equilíbrio de fase (Kuramochi *et al.*, 2009). O UNIFAC pode prever para os sistemas binários do biodiesel os resultados de forma coerente como já foi provado em diversos trabalhos, pode ser tomado como exemplo o trabalho de Kuramochi *et al.* (2009), que concluíram que os modelos de UNIFAC e Dortmund-UNIFAC são apropriados para medir o equilíbrio líquido-vapor em condições de baixa pressão. É fundamental para o trabalho se analisar essas condições de operação. No processo de produção de biodiesel supercrítico há diversos equipamentos que operam em baixas condições de pressão e temperatura por esse motivo é necessário que o simulador forneça resultados satisfatórios de acordo com o que é proposto na literatura.

O conhecimento das condições de equilíbrio líquido-líquido também são importantes em um processo. O conhecimento desse tipo de equilíbrio é essencial para as condições de operação do reator e também do processo de separação (Andreatta *et al.*, 2008). Conhecer essas informações são fundamentais para propor um fluxograma do processo e dimensionamento dos equipamentos.

A modelagem termodinâmica da síntese de biodiesel também tem sido o foco de alguns trabalhos nos últimos anos. Para realizar a modelagem adequada é necessário o conhecimento termodinâmico da mistura. Alguns autores de diversos artigos têm utilizado informações de dados de cinética e termodinâmica retirados da literatura, além de utilizarem diversas considerações, quando necessário, para se realizar o projeto de processos para produção de biodiesel (Glisic *et al.*, 2009). Glisic *et al.* (2009) em seu trabalho referenciaram alguns processos estudados em artigos recentes, com o modelo termodinâmico e as respectivas cinéticas da reação para produção de biodiesel através de diversas rotas. Ressalta-se que não há referência para modelo termodinâmico na condição supercrítica.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizado o simulador Aspen PlusTM para o desenvolvimento dos objetivos apresentados. Para a produção de biodiesel em altas pressões se fez a análise do ELV dos pares binários, encontrados na literatura, e que estão presentes na produção do biodiesel. Foram utilizados: metanol e glicerol; metanol e metil laurato; metanol e metil miristato; metanol e metil oleato; metanol e trioleína; etanol e glicerol; etanol e etil laurato; etanol e etil miristato; etanol e etil oleato. Como se deseja encontrar um modelo termodinâmico que forneça os resultados de acordo com os dados experimentais se utilizou o simulador Aspen PlusTM para diversos modelos termodinâmicos e foram comparados os resultados obtidos com os fornecidos na literatura. Em altas pressões dados com saturação P foram encontrados para os pares citados em algumas faixas de temperatura. Na Tabela 3.1 são apresentados os pares binários encontrados juntamente com suas faixas de operação e os modelos termodinâmicos testados. Para essa situação se utilizou o simulador para o cálculo do ELV com os modelos de PSRK (preditivo Soave-Redlich-Kwong), PRHV (Peng-Robinson-Huron-Vidal) que utiliza como regra de mistura a regra de Huron Vidal, PRWS (Peng-Robinson-Wong-Sandler) que utiliza regra de mistura de Wong-Sandler e o PRBM (Peng-Robinson-Boston-Mathias) que é uma extrapolação do modelo de Peng-Robinson que normalmente fornece bons resultados em condições supercríticas. Em posse dos dados do Aspen Plus e dos oriundos da literatura desenhou-se os gráficos P_{xy} . Em seguida os dados experimentais foram comparados com os obtidos através do simulador para os sistemas supracitados.

Para as propriedades dos componentes avaliados, foram utilizados as propriedades físicas e termodinâmicas do banco de dados do Aspen PlusTM, exceto para a trioleína. Ao se checar os valores de temperatura, pressão e volumes críticos percebeu-se que os dados do Aspen PlusTM estavam incoerentes com os fornecidos na literatura (Reid et al., 1987; Webber et al.

1999). Então foram modificadas as propriedades físicas no banco de dados do simulador de acordo com os valores fornecidos por Webber et al. (1999). Ao se utilizar o simulador para fornecer os resultados para o sistema binário metanol (ou etanol) e a trioleína o Aspen PlusTM não gerou resultados. Os parâmetros termodinâmicos da trioleína no simulador são inadequados e não suficientes para gerar resultados. Então todos esses parâmetros tiveram que ser recalculados. Para isso se utilizou um arquivo com formato “2d Mol file” oriundo do banco de dados do NIST, colocou-se esse arquivo no Aspen PlusTM e o simulador calculou os parâmetros termodinâmicos para a trioleína. Utilizando esse artifício foi possível obter resultados para as equações propostas nesse trabalho.

Tabela 3.1: Sistemas binários investigados neste trabalho em altas pressões.

Pares Binários	Intervalo de temperatura (K)	Intervalo de pressão	Tipo de equilíbrio	Modelo termodinâmico
Metanol-Glicerol ^d	493-573	-	Saturação P	PRWS/PRMHV2/PR-BM/PSRK
Metanol-Metil Laurato ^b	493-543	-	Saturação P	PRWS/PRMHV2/PR-BM/PSRK
Metanol-Metil Miristato ^b	493-543	-	Saturação P	PRWS/PRMHV2/PR-BM/PSRK
Metanol-Trioleína ^a	473-503	-	Saturação P	PRWS/PRMHV2/PR-BM/PSRK
Etanol-Glicerol ^d	493-573	-	Saturação P	PRWS/PRMHV2/PR-BM/PSRK
Etanol-Metil Laurato ^c	493-543	-	Saturação P	PRWS/PRMHV2/PR-BM/PSRK
Etanol-Metil Miristato ^c	493-543	-	Saturação P	PR-BM

Fonte: a) Glisic *et al.*, 2007; b) Shimoyama *et al.*, 2007; c) Shimoyama *et al.*, 2008 d) Shimoyama *et al.*, 2009

Depois de realizada a análise e escolha do modelo termodinâmico para altas pressões, se fez análise do comportamento dos pares binários para produção de biodiesel em baixas pressões. Nas situações de baixas pressões os modelos são definidos e estabelecidos, porém será feita uma análise do comportamento desses modelos em relação ao simulador Aspen PlusTM para avaliar se o que é proposto na literatura está de acordo com o que é fornecido na simulação.

A Tabela 3.2 apresenta os pares binários encontrados na literatura e as pressões trabalhadas.

Tabela 3.2. Sistemas binários investigados em baixas pressões.

Pares Binários	Intervalo de temperatura (K)	Intervalo de pressão	Tipo de equilíbrio	Modelo termodinâmico
Metanol-Metil Laurato	-	P=1atm	Saturação T	UNIFAC/UNIFAC Dortmund/PR-BM
Metanol-Metil Miristato	-	P=1atm	Saturação T	PR-BM
Metanol-Metil Oleato	-	P=1atm	Saturação T	UNIFAC/UNIFAC Dortmund/PR-BM
Etanol-Metil Laurato	-	P=1atm	Saturação T	UNIFAC/UNIFAC Dortmund/PR-BM
Etanol-Metil Miristato	-	P=1atm	Saturação T	PR-BM
Etanol-Metil Oleato	-	P=1atm	Saturação T	UNIFAC/UNIFAC Dortmund/PR-BM

Fonte: Oliveira *et al.* 2010.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme a Tabela 3.1 foi realizada uma análise para cada um dos sistemas binários apresentados. Os gráficos e as respectivas discussões de cada situação estão apresentados na sequência desse capítulo. Para cada diagrama se têm os valores calculados, obtidos no Aspen PlusTM e também os provenientes da literatura. Nem sempre o Aspen gerou resultados para todas as equações em estudo, devido a falta de parâmetros para alguns componentes nos bancos de dados utilizados. Além disso, em diversas situações os resultados ficaram incoerentes com o previsto experimentalmente devido a problemas diversos como convergência no método matemático utilizado no simulador ou simplesmente pelo fato de a equação termodinâmica utilizada não ajustar bem o modelo para o par binário em determinadas condições de temperatura e pressão.

O primeiro sistema é apresentado na Figura 4.1. Nessa figura são apresentados os resultados obtidos para o sistema metanol e glicerol na temperatura de 493 K para os seguintes modelos: PR-BM, PRMHV2, PRWS, PSRK. Os resultados obtidos no Aspen PlusTM são comparados com os dados experimentais obtidos na literatura. Observa-se que foi utilizada a mesma nomenclatura fornecida pelo simulador para os modelos termodinâmicos trabalhados. Na Figura 4.2 são apresentados os resultados para o sistema metanol e metil laurato para as mesmas condições e para os mesmos modelos apresentados na Figura 4.1. A Figura 4.3 está nas mesmas condições das Figuras 4.1 e 4.2, porém ela fornece resultados para o par binário metanol e metil miristato. Nesse diagrama (Figura 4.3), além dos dados experimentais, apenas aparece a curva do PR-BM porque o Aspen não forneceu resultados para PRWS, PSRK e PRMHV2. O simulador apresentou a mensagem que não havia parâmetros suficientes para gerar esses dados. A Figura 4.4 mostra o

metanol e a trioleína na temperatura de 473 K e para os mesmos modelos termodinâmicos das figuras 4.1 e 4.2 além dos dados experimentais.

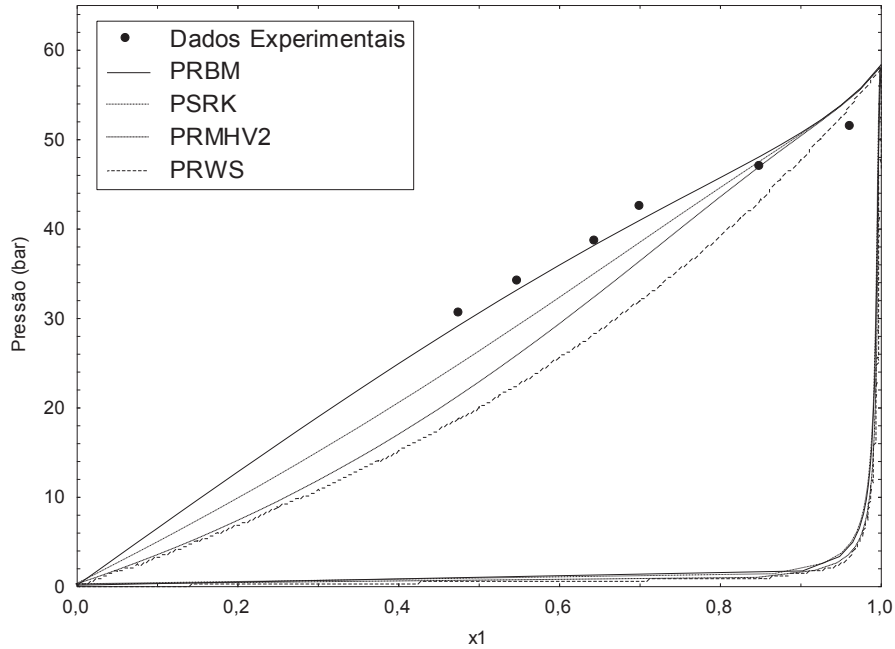


Figura 4.1. Diagrama Pxy para o sistema binário metanol(1) + glicerol(2) a 220 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

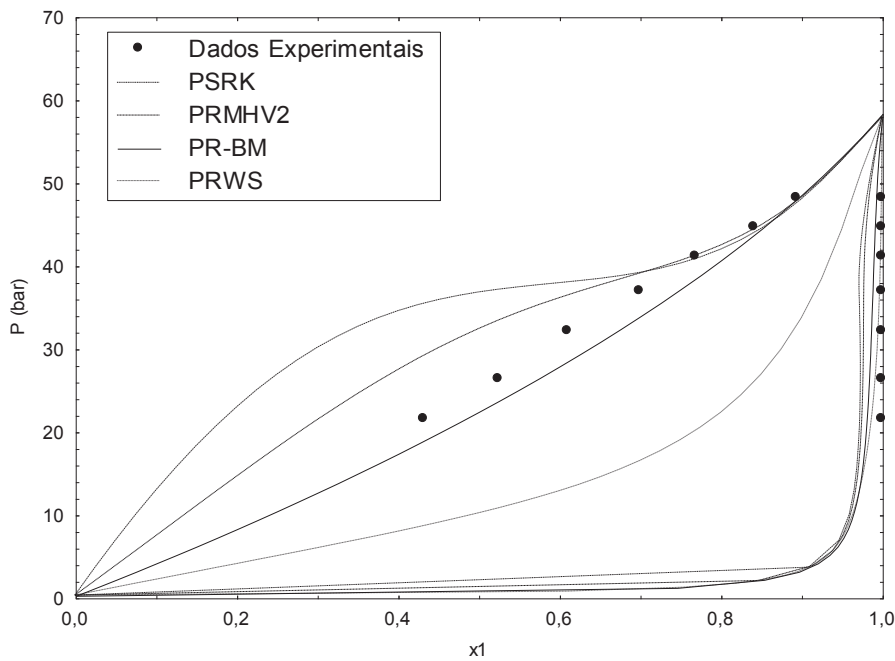


Figura 4.2. Diagrama Pxy para o sistema binário metanol(1) + metil laurato(2) a 220 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

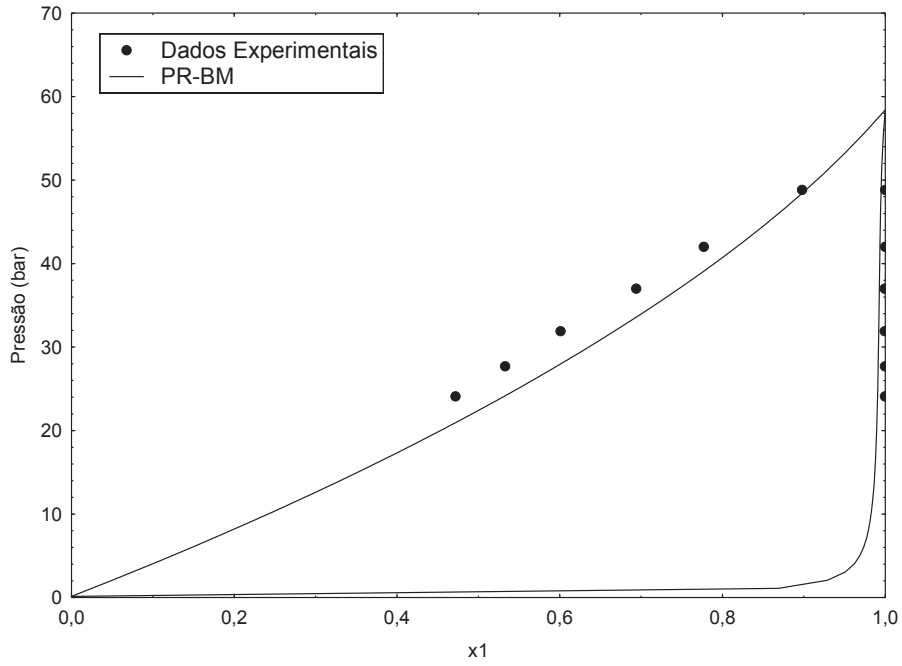


Figura 4.3 Diagrama Pxy para o sistema binário metanol(1) + metil miristato(2) a 220 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

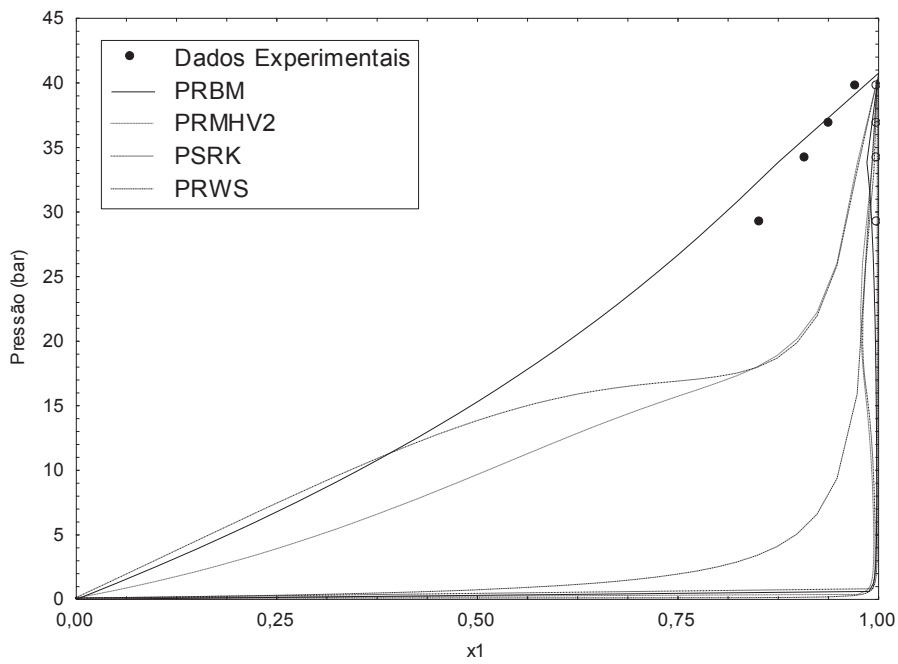


Figura 4.4. Diagrama Pxy para o sistema binário metanol(1) + trioleína(2) a 200 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

A partir da figura 4.1 pode ser observado que a melhor curva foi fornecido pelo modelo de PR-BM para a grande maioria dos dados. Ressalta-se que conforme aumenta a pressão, em especial para os dois últimos dados representados no gráfico, o PR-BM começa a ter um comportamento distante do esperado. No penúltimo ponto do gráfico os resultados das equações de PSRK e PRMHV2 ficaram mais próximas dos resultados experimentais. Para o ponto experimental de maior pressão o melhor resultado ficou com o modelo PRWS, porém essa equação ficou com os piores resultados na análise global quando comparada com a maior parte dos dados experimentais.

Através da Figura 4.2 conclui-se que a melhor representação visual obtida é a do modelo PR-BM pois se percebe que a curva desse modelo ficou mais próxima dos resultados experimentais. Em contrapartida o PSRK ficou com o pior resultado, pois existe um comportamento oscilatório que está fora do padrão em relação aos dados experimentais. O PRWS também não representou adequadamente o comportamento, pois forneceu uma curva incoerente em relação aos dados obtidos pelo simulador em relação aos dados experimentais. O PRMHV2 também não proveu uma curva próxima dos dados da literatura.

Na figura 4.3 se obteve apenas a representação do modelo de PR-BM, pois o simulador não conseguiu formar curvas para os outros modelos. O componente metil miristato não existe no banco de dados do AspenTM, o mesmo foi obtido através do banco de dados do NIST. Então para as equações PSRK, PRWS e PRMHV2 o simulador apresenta a mensagem que não há dados suficientes para se modelar curvas para essas equações. Todavia se percebe, mais uma vez, que o resultado para o modelo de Boston-Mathias está coerente com o obtido experimentalmente.

Na Figura 4.4 se tem a relação dos modelos para a trioleína e o metanol. Conforme citado no capítulo 3, ressalta-se que o Aspen PlusTM em seu banco de dados não possui um valor coerente para os parâmetros da trioleína, conseqüentemente, não fornece curvas para o modelo fornecido. Esse problema tem sido enfrentado por muitos usuários do simulador que trabalham com o biodiesel, fato que é relatado em diversos fóruns na internet. Então se

utilizou uma metodologia de inserir a trioleína no Aspen Plus™, conforme explicado. Através desse pôde-se obter as curvas para os modelos termodinâmicos conforme apresentado na figura em discussão. Através dos dados experimentais se percebe que mais uma vez o modelo de PR-BM forneceu uma curva mais próxima do que foi encontrado na literatura. E novamente o PSRK forneceu o pior resultado, uma curva muito distante do que era desejado. Os modelos PRWS e PRMHV2 forneceram resultados parecidos, porém mais distantes da curva obtida através dos dados experimentais do que o PR-BM.

As próximas figuras apresentam análises semelhantes as anteriores, para os mesmos pares binários, porém para isotermas a temperaturas maiores. Percebe-se através dos resultados fornecidos no Aspen Plus™ que quanto mais se aumenta a temperatura pior fica a representação dos dados. Até a temperatura de 500 K se tem resultados aceitáveis, acima dessa temperatura começa-se a encontrar problemas de convergência conforme pode ser observado em diversos gráficos obtidos no simulador. Consequentemente pode ser empecilho na utilização do Aspen plus™ para a síntese de biodiesel a partir de álcool supercrítico, pois se trabalha com temperaturas elevadas, em torno de 620 K. Na Figura 4.5 se tem metanol e glicerol na temperatura de 573K para PR-BM, PRWS, PRMHV2 e PSRK e na Figura 4.6 se tem o par metanol e o metil laurato para os modelos PR-BM, PRMHV2 e PRWS. Ao se tentar encontrar a curva para o PSRK apareceu a seguinte mensagem: *“An Aspen Plus error has occurred. Simulations results no loaded interactively. All results will be purged ”*, ou seja, *“Um erro correu no Aspen Plus. Os resultados simulados não podem ser carregados. Todos os resultados serão apagados”*. Ou seja o simulador, devido a um erro interno, não foi capaz de representar uma curva para o PSRK. A Figura 4.7 apresenta o metanol e o metil miristato, somente para o PR-BM, pela mesma razão citada anteriormente na figura 4.3. Na figura 4.8 se tem o par binário metanol e trioleína para os modelos PR-BM, PRMHV2 e PRWS. Não se obteve uma curva referente ao PSRK pelo mesmo motivo apresentado na figura 4.7.

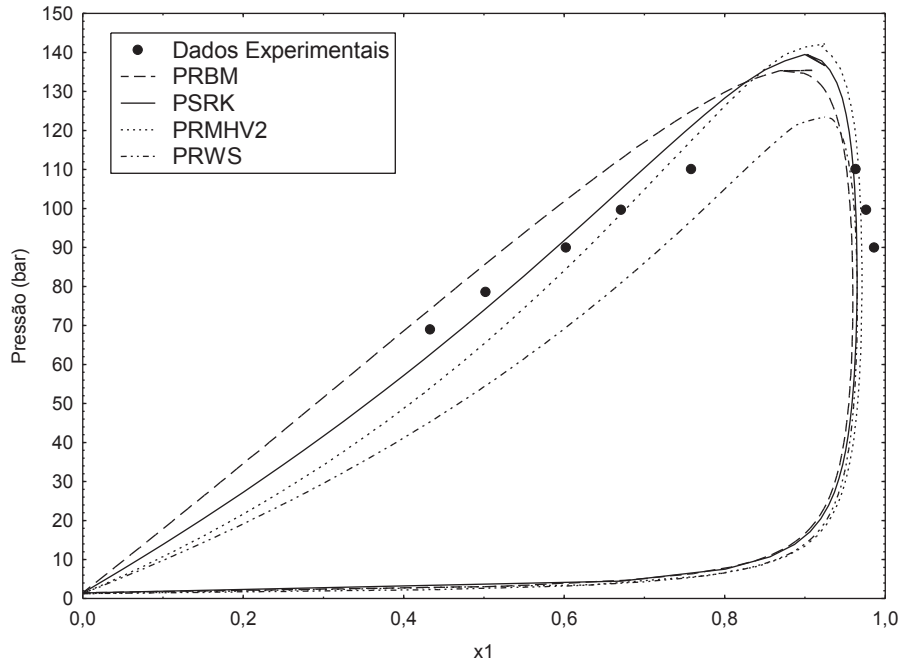


Figura 4.5. Diagrama P_{xy} para o sistema binário metanol(1) + glicerol(2) a 300 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

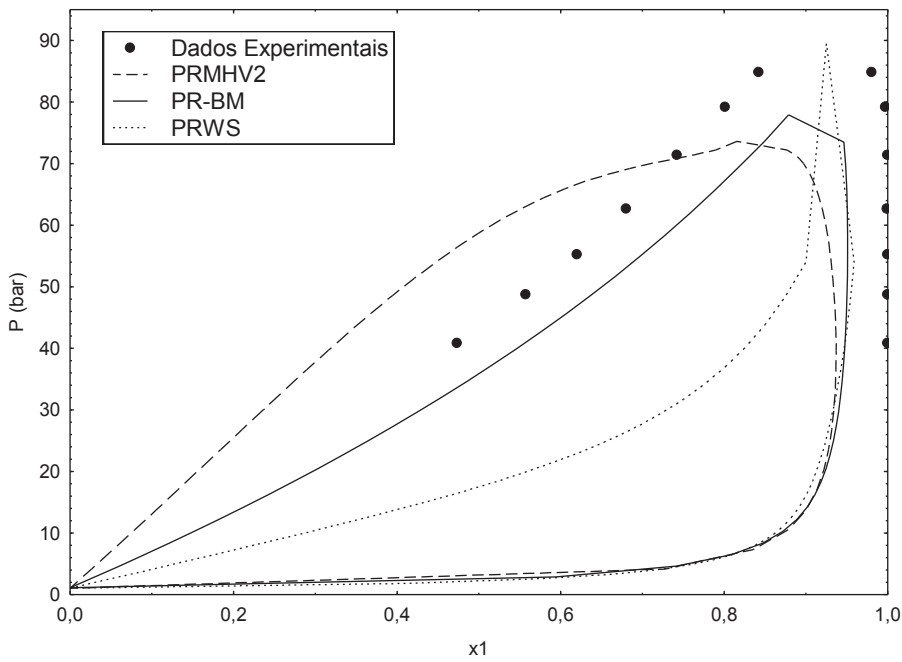


Figura 4.6. Diagrama P_{xy} para o sistema binário metanol(1) + metil laurato(2) a 270 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

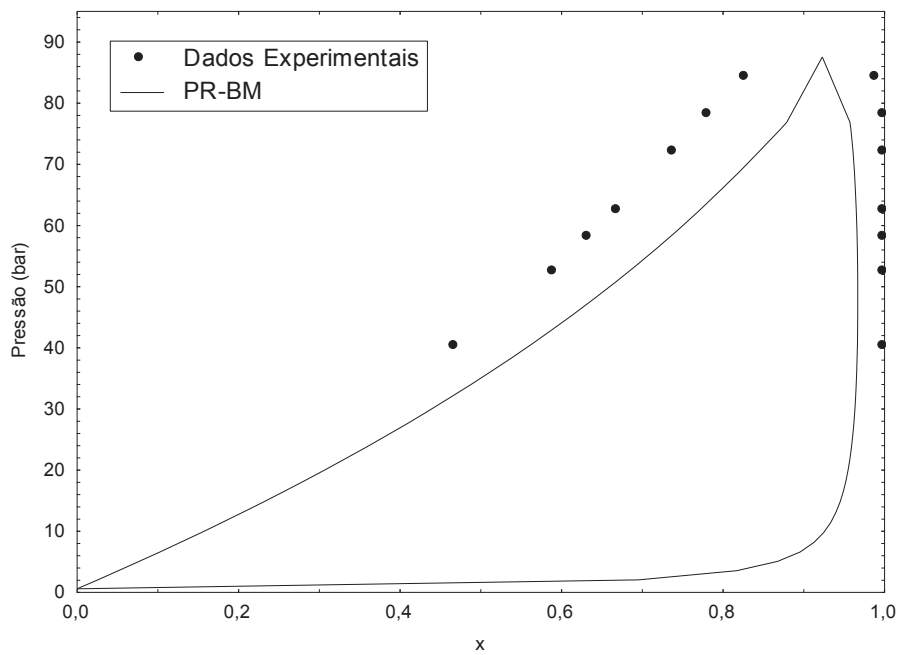


Figura 4.7. Diagrama P_{xy} para o sistema binário metanol(1) + metil miristato(2) a 270 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

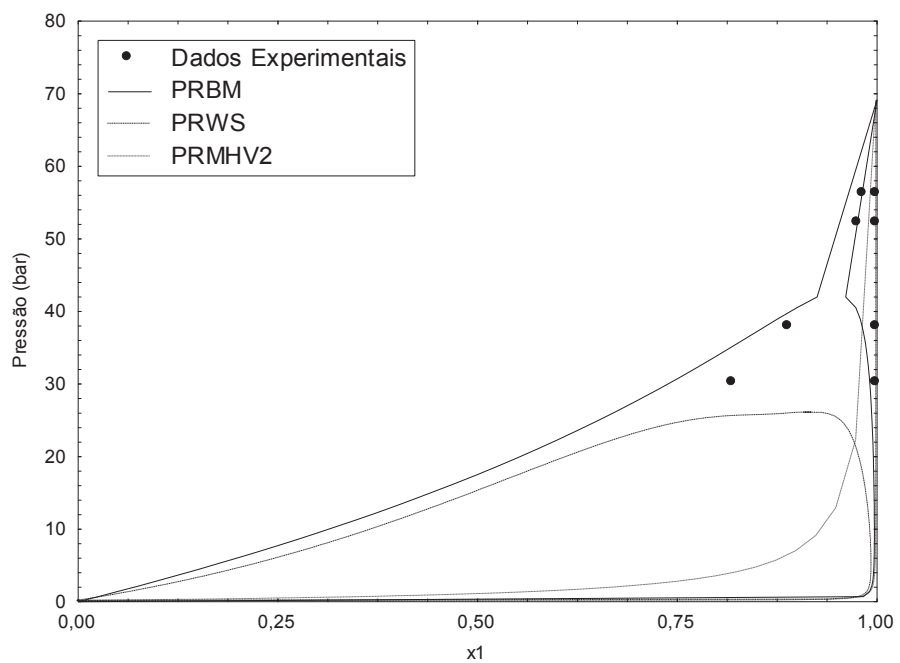


Figura 4.8. Diagrama P_{xy} para o sistema binário metanol(1) + trioleína(2) a 230 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

A comparação dos modelos para o sistema binário metanol e glicerol a $T=573K$, conforme mostra a Figura 4.5, apresenta que não houve nenhum modelo com resultado distanciado do experimental. Através de uma análise visual se percebe que as curvas têm comportamentos parecidos. O pior resultado ficou com o modelo PRWS. E os melhores resultados, para a atual situação, são os modelos de PSRK e PRMHV2. O PSRK ficou levemente melhor do que o PRMHV2. O modelo PR-BM ficou coerente, porém um pouco mais distante dos dados experimentais do que o PSRK.

A Figura 4.7 apresenta que o melhor representação foi o do modelo PR-BM, porém conforme sobe a pressão existe um problema de convergência na obtenção dos dados desse modelo, quando a pressão se aproxima de 80 bar se obtém dados incoerentes. A pior representação foi a do modelo PRWS, na qual os dados obtidos da simulação estão muito afastados em relação aos experimentais. O modelo PRMHV2 não apresentou uma curva tão distante quanto a do PRWS, porém pelo gráfico percebe-se que forneceu uma curva incoerente com os dados experimentais e com problema de convergência de dados conforme a pressão passa dos 70 bar.

Na Figura 4.7 se tem a relação do par metanol e metil miristato. Para esses componentes se obteve apenas a curva pela equação de Boston-Mathias. Percebe-se que o ajuste está coerente com os dados experimentais.

Observa-se no gráfico da Figura 4.8, que o melhor ajuste foi com o modelo PR-BM. O PRMHV2 ajustou uma curva bem distante do que era esperado. E o PRWS ajustou bem até em torno de 25 bar, porém após isso modelou uma curva incoerente, mostrando-se ineficiente para essa situação.

Sabe-se que biodiesel é composto por uma mistura de diferentes ésteres. Um dos componentes que aparece e que tem grande importância é o metil oleato. Entretanto existe falta de dados de equilíbrio na literatura para o metil oleato a altas pressões. Entretanto, entre os diferentes tipos de ésteres do biodiesel não existe grande diferença quando se obtém os dados experimentalmente porque a variação de um tipo de éster para outro é sutil. E um éster encontrado no óleo se diferencia do outro apenas por alguns números de carbonos nas cadeias dos componentes. Consequentemente se obtém

resultados bem próximos entre os ésteres do biodiesel. Por isso se tomou os dados do metil laurato e miristato e se comparou com os dados do simulador para o metil oleato. A Figura 4.9 apresenta os resultados obtidos na simulação para o sistema binário metanol e etil oleato porém esses resultados são comparados com os dados experimentais do metil laurato e miristato na temperatura de 493K para os modelos PRWS, PRMHV2, PSRK e PR-BM, pela pouca diferença obtida entre os valores simulados para os ésteres encontrados nos óleos vegetais, conforme citado. A Figura 4.10 faz a mesma comparação da Figura 4.9 porém para a temperatura de 543K, apresentando apenas os modelos PRWS e PRBM. Não são mostradas as curvas de PSRK e PRMHV2 pois o simulador fornece o mesmo erro que o citado na Figura 4.7.

A simulação gera resultados próximos para os ésteres encontrados no óleo vegetal, conforme supracitado. Porém para que não haja incerteza na credibilidade da comparação feita entre os resultados do metil laurato e miristato com o metil oleato se desenhou um gráfico com os dados obtidos no Aspen PlusTM para o metil laurato, miristato e oleato, na equação de PR-BM para provar que poder-se-ia fazer uma comparação entre o metil oleato com os dados do metil laurato e miristato obtidos experimentalmente, o resultado é fornecido na figura 4.11. Enfatiza-se que, conforme a figura é possível observar que os resultados são muito próximos.

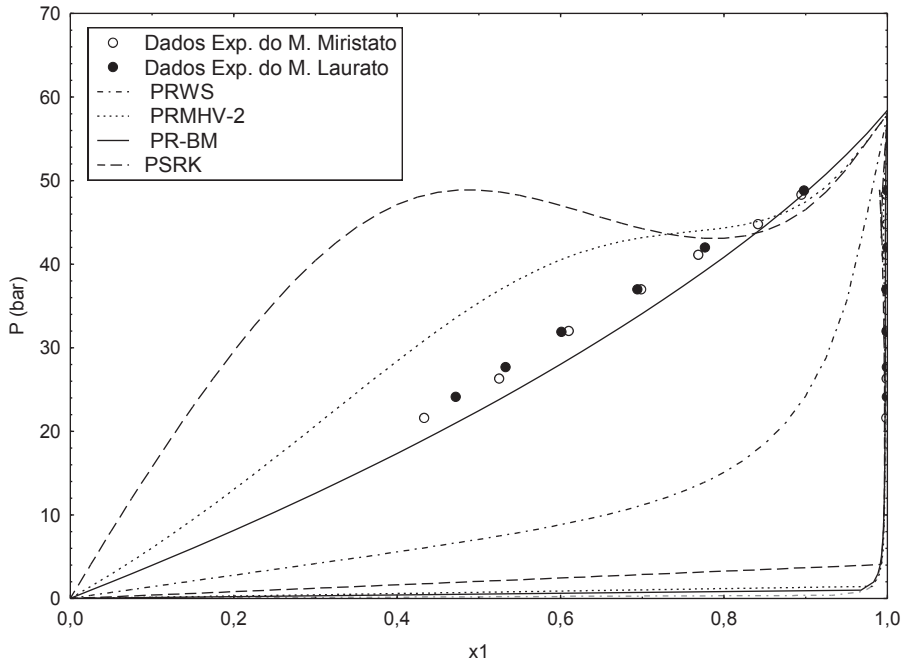


Figura 4.9. Diagrama Pxy na temperatura de 220°C. Comparação entre dados experimentais para o sistema metanol(1) com os ésteres metil Laurato(2) e metil miristato (2) e os valores obtidos no simulador para o metanol(1) com o metil oleato(2).

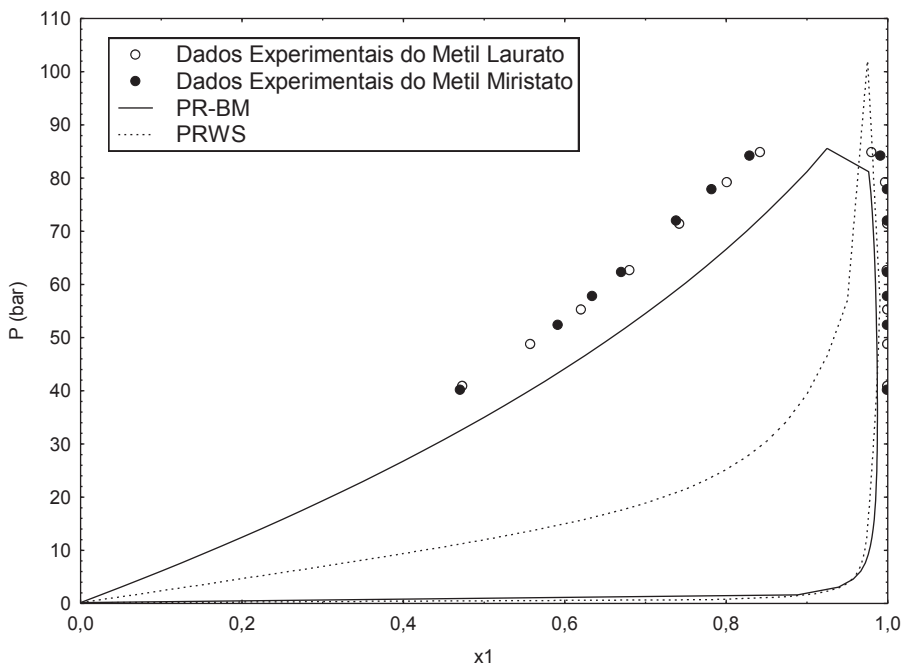


Figura 4.10. Diagrama Pxy na temperatura de 270°C. Comparação entre dados experimentais para o sistema metanol(1) com os ésteres metil Laurato(2) e metil miristato (2) e os valores obtidos no simulador para o metanol(1) com o metil oleato(2).

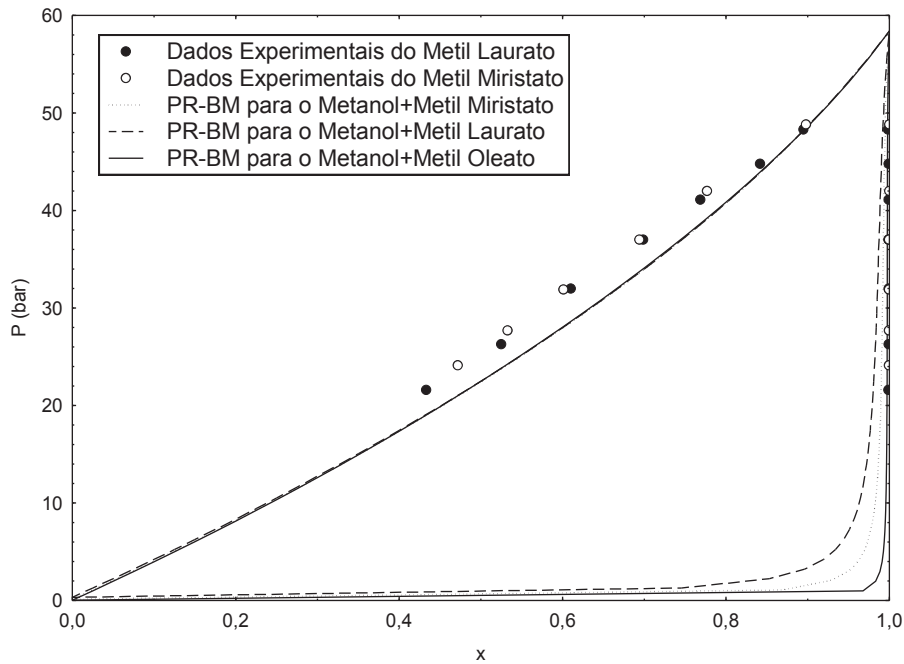


Figura 4.11. Diagrama Pxy para o sistemas metanol(1) com diferentes ésteres: metil laurato(2), metil miristato(2), metil oleato(2) na temperatura de 220°C. Comparação entre dados experimentais e valores obtidos no simulador (modelo PRBM).

Analisando a Figura 4.9 nota-se que, novamente, o melhor modelo obtido é proveniente do PR-BM. O PRWS forneceu uma curva distante dos dados experimentais e o PSRK forneceu uma curva inadequada. O PRMHV2 não ficou tão inadequado quanto o PSRK e o PRWS, porém também não forneceu uma curva próxima dos valores experimentais.

A Figura 4.10 mostra o comportamento das curvas em relação aos mesmos componentes da Figura 4.9, porém em uma temperatura maior. Percebe-se aqui, mais uma vez, que quanto maior a temperatura mais difícil fica a modelagem no Aspen. O simulador conseguiu fornecer dados de apenas duas equações, para PRWS que obteve uma curva bem distante do que era esperado experimentalmente e para o PR-BM que apresentou uma curva próxima aos dados experimentais, porém com um certo problema de convergência a altas pressões.

A Figura 4.11 foi realizada apenas para demonstrar o quão próximo ficaria uma simulação com diferentes ésteres dos óleos vegetais. Através das curvas se percebe como os dados fornecidos para o metil oleato, miristato e

laurato ficam com valores próximos. Na fase líquida não é possível nem mesmo distinguir quais são as curvas de cada éster pois as três estão sobrepostas. Pelo que se tem de dados da teoria esse comportamento não é apenas visualizado no simulador, mas também nos dados experimentais. O que justifica se utilizar os dados experimentais do metil laurato e miristato para se comparar com os dados obtidos da simulação do metil oleato (Andreatta *et al.*, 2008).

Até o presente momento se fez análise de diversos pares binários, sendo em todos os casos um dos componentes o metanol. Essas análises também foram feitas para o etanol. Ressalta-se que esse componente é de grande importância para a realidade brasileira, tendo em vista que o Brasil é um grande produtor desse tipo de álcool. A Figura 4.12 apresenta a relação entre o etanol e o glicerol na temperatura de 493K para os modelos de PR-BM, PRWS, PRMHV2 e PSRK. Na Figura 4.13 se tem o par etanol com etil laurato. Percebe-se que há apenas as curvas dos dados experimentais e a do PR-BM pelas mesmas circunstâncias da Figura 4.7. Na Figura 4.14 cujo par é o etanol com o etil miristato também somente aparece o modelo do PR-BM. Não se tem dados da literatura para o par etanol-etil oleato, por isso se aplicou o mesmo procedimento do metanol-metil oleato. Na Figura 4.15 se tem os dados do etil oleato obtidos pelo simulador que foram comparados aos dados do etil laurato e miristato e nessa figura se tem apenas a curva para o PR-BM. Na Figura 4.16 se tem a mesma situação da Figura 4.12, contudo a temperatura é maior (573 K). Nas figuras 4.17, 4.18 e 4.19 se tem os mesmos componentes das figuras 4.13, 4.14 e 4.15, respectivamente, para uma situação de maior temperatura. Nota-se que não há um gráfico comparando os modelos experimentais com os resultados do simulador para a trioleína com o etanol devido a falta de dados fornecido na literatura para esse par de componentes.

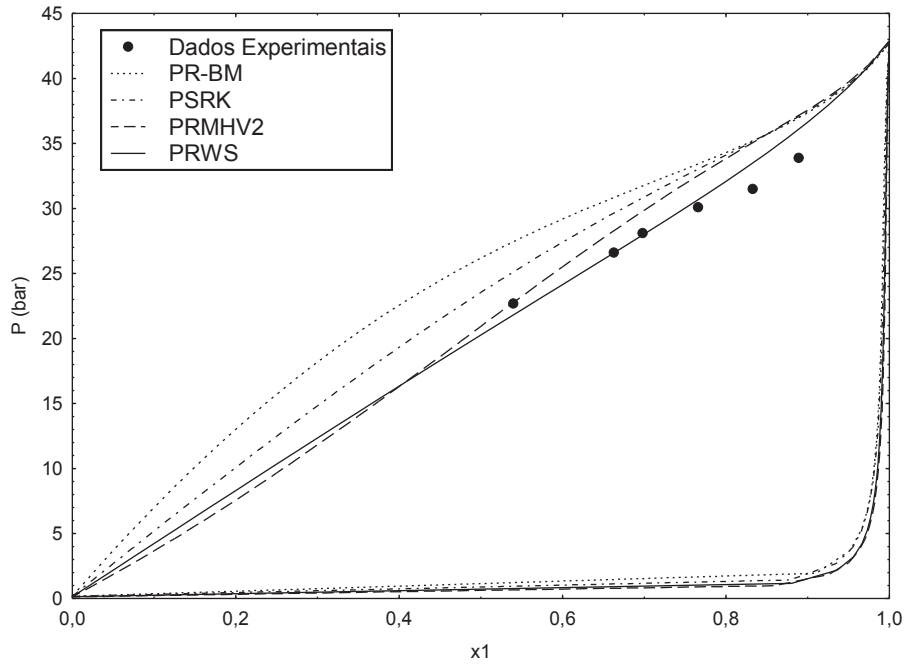


Figura 4.12. Diagrama Pxy para o sistema binário etanol(1) + glicerol(2) a 220 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

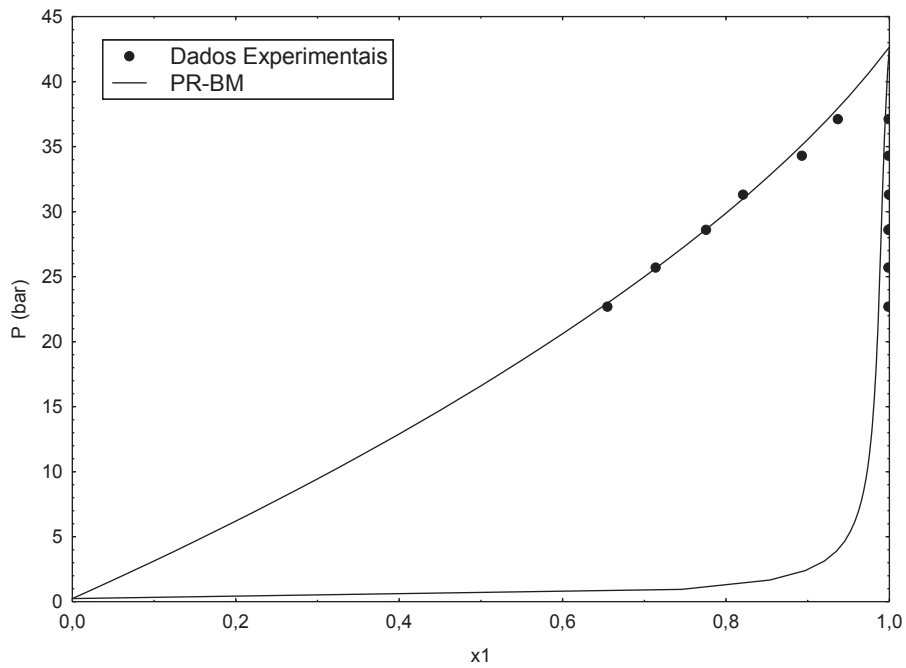


Figura 4.13. Diagrama Pxy para o sistema binário etanol(1) + etil laurato(2) a 220 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

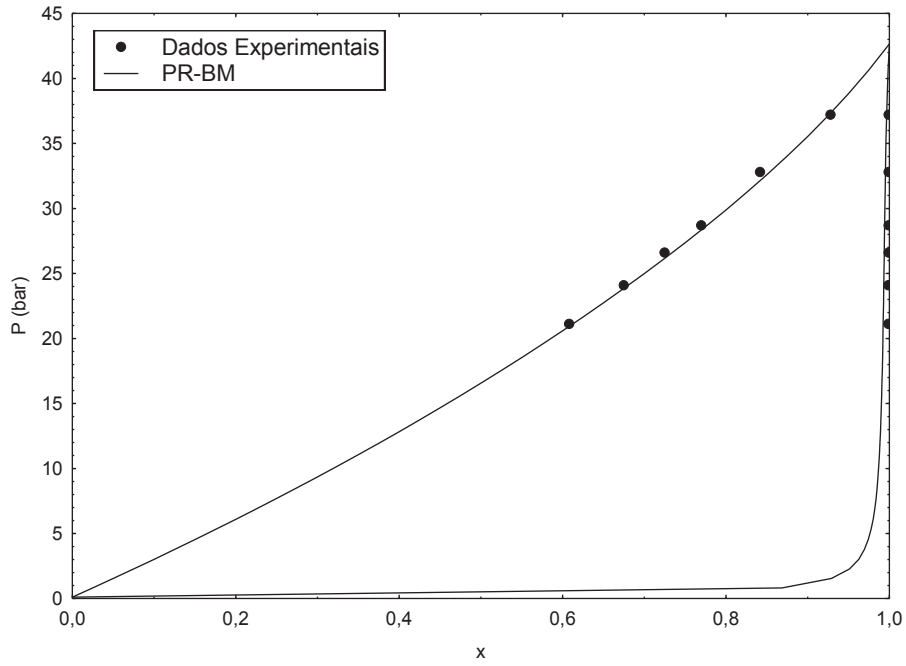


Figura 4.14. Diagrama Pxy para o sistema binário etanol(1) + etil miristato(2) a 220 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

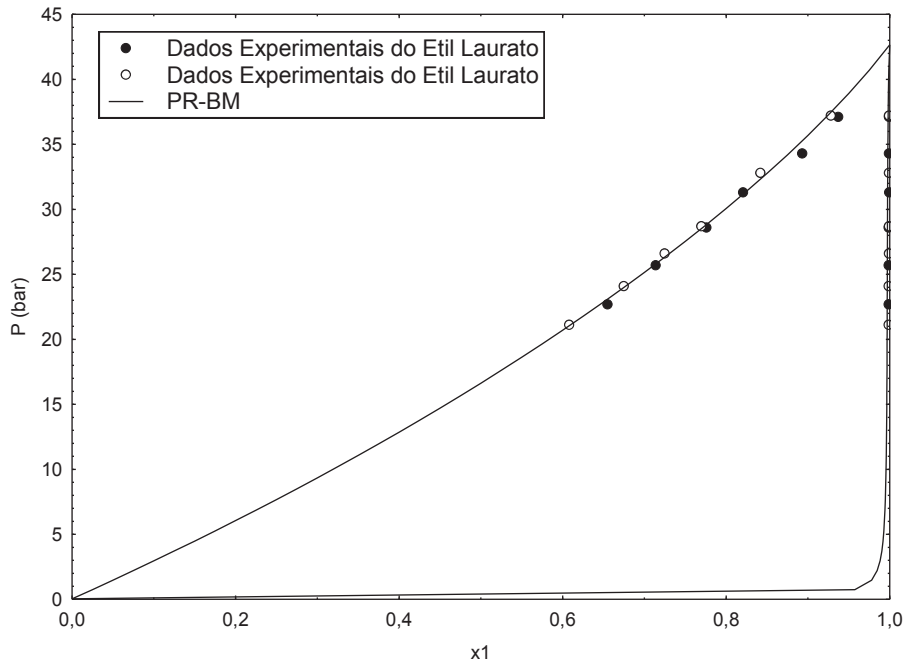


Figura 4.15. Diagrama Pxy na temperatura de 220°C. Comparação entre dados experimentais para o sistema etanol(1) com os ésteres etil Laurato(2) e etil miristato (2) e os valores obtidos no simulador para o etanol(1) com o etil oleato(2).

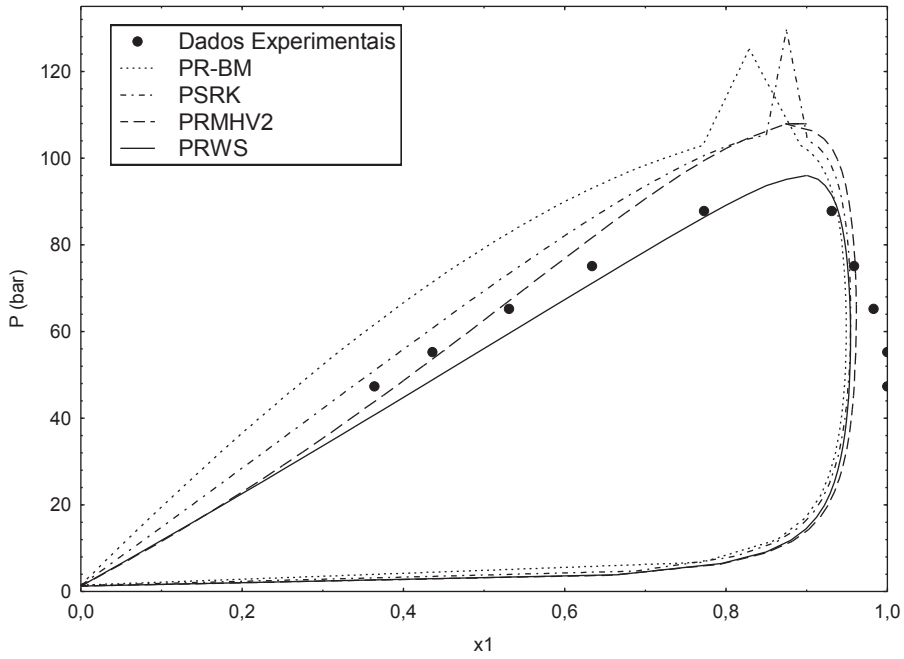


Figura 4.16. Diagrama Pxy para o sistema binário etanol(1) + glicerol(2) a 300 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

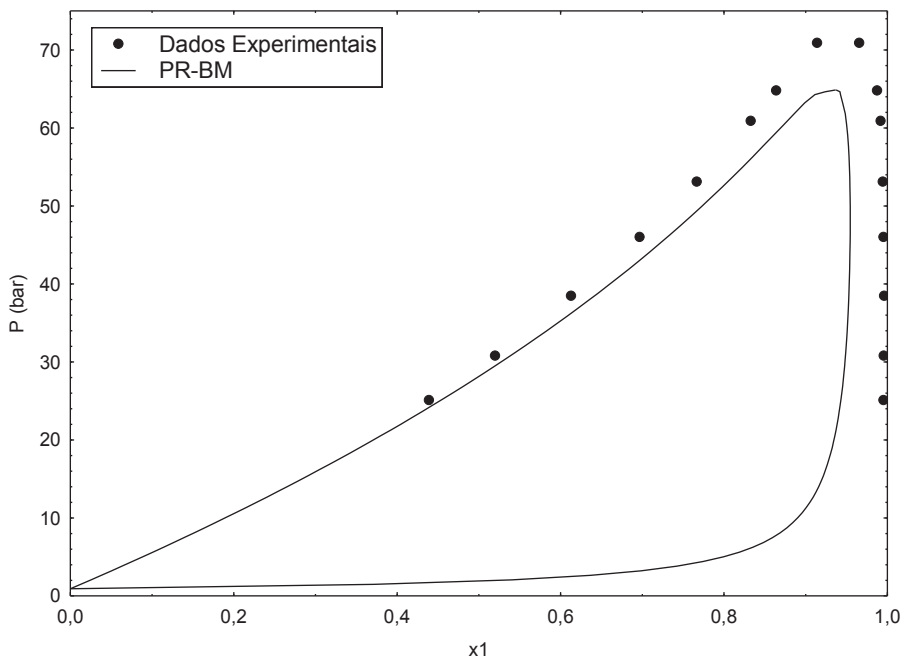


Figura 4.17. Diagrama Pxy para o sistema binário etanol(1) + etil laurato(2) a 270 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

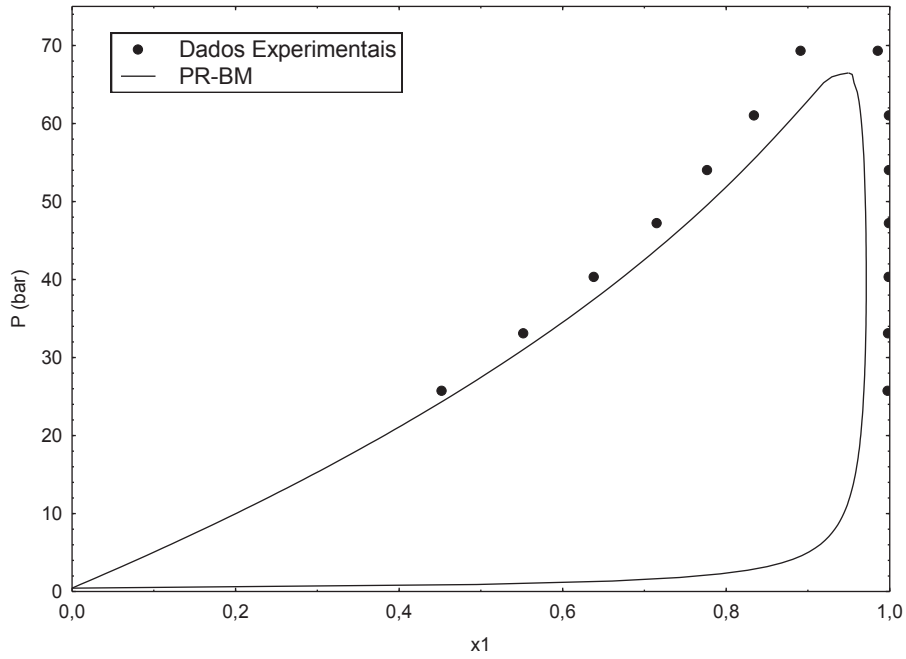


Figura 4.18. Diagrama Pxy para o sistema binário etanol(1) + etil miristato(2) a 270 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

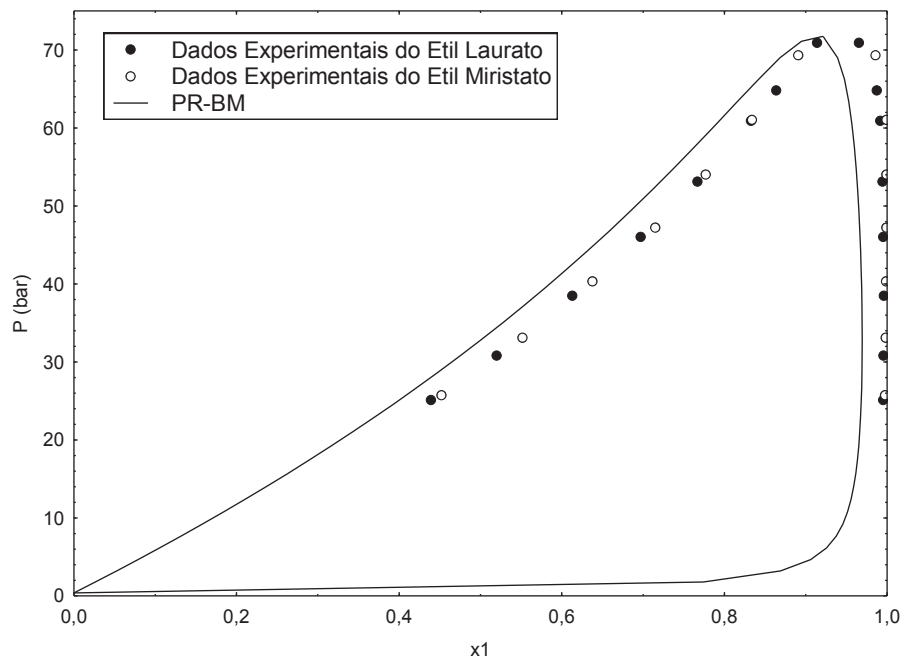


Figura 4.19. Diagrama Pxy na temperatura de 270°C. Comparação entre dados experimentais para o sistema etanol(1) com os ésteres etil Laurato(2) e etil miristato (2) e os valores obtidos no simulador para o etanol(1) com o etil oleato(2).

Observando a Figura 4.12 se percebe que nenhuma curva teve um valor extremamente discrepante. Porém nesse gráfico o resultado que ficou mais próximo do experimental não foi o PR-BM como na maioria das outras figuras. O melhor resultado ficou com o modelo do PRWS. Os outros dois modelos, PRMHV2 e o PSRK, ficaram relativamente adequados.

Na Figura 4.13 a curva do PR-BM obtida pelo simulador ficou próxima dos valores experimentais. Da Figura 4.12 a Figura 4.19 somente se conseguiu curvas para a equação de Boston-Mathias, além das curvas dos dados experimentais. Essas curvas foram obtidas para ésteres etílicos os quais não estão presentes no banco de dados regular do Aspen PlusTM. As informações desses ésteres etílicos foram obtidas no simulador através do banco de dados do “Nist”. Porém o AspenTM na hora de simular as equações desses componentes afirma que há falta de parâmetros. Então ele não fornece dados para as equações PSRK, PRWS e PRMHV2. Mesmo se esses compostos forem colocados em uma simulador de parâmetros do Aspen PlusTM como o Aspen PropertiesTM, por exemplo, não se obtém resultados suficientes para se realizar esses gráficos.

A análise da Figura 4.14 é análoga a da Figura 4.13. Somente se tem a curva PR-BM além da curva de dados experimentais. Deve-se levar em conta que nessa situação o modelo de PR-BM ajustou de forma adequada os dados obtidos no simulador comparando com os dados experimentais.

O mesmo se pode concluir da Figura 4.15, o modelo de Boston-Mathias forneceu uma curva muito próxima dos dados experimentais do etanol com etil laurato e miristato comparando etanol com etil oleato. Mais uma vez se pôde perceber que o simulador fornece resultados muito próximos para os ésteres presentes no óleo vegetal, conforme era esperado.

Na Figura 4.16 se comparou, novamente, o etanol com o glicerol em uma temperatura maior, nessa situação nenhum modelo obteve um comportamento muito distante do experimental. O que não é comum, tendo em vista que conforme aumenta a temperatura, normalmente quando passa dos 500 K, os gráficos começam a ficar incoerentes. Nessa situação o pior ajuste

ficou com a equação de PR-BM e o melhor ficou com a equação de Wong-Sandler.

Através da análise da Figura 4.16 se percebe que com o aumento da temperatura a curva fornecida pela equação de Boston-Mathias ficou mais distante dos dados experimentais. A curva ficou aceitável, porém o erro em relação ao valor real aumentou consideravelmente conforme se aumenta a pressão. Pode-se concluir que quanto maior a temperatura menor é a credibilidade dos dados obtidos no simulador.

As mesmas conclusões da Figura 4.17 podem ser afirmadas da Figura 4.16. As cadeias desses ésteres variam muito pouco, assim como os valores dos dados experimentais e obtidos do simulador, conforme supracitado.

Na Figura 4.18 se tem, novamente, a análise do etil oleato com os dados obtidos do etil laurato e miristato. Normalmente se espera que os valores simulados sejam parecidos, porém com esse aumento de temperatura se observa que os dados para o etil oleato ficaram acima dos valores experimentais, comportamento diferente do observado nas Figuras 4.16 e 4.17.

Fez-se a análise da Figura 4.19 e a curva do PRBM para o etanol-etil oleato ficou bem coerente para os dados experimentais dos ésteres do etil laurato e miristato.

Analisou-se diversos sistemas binários em altas pressões e temperaturas. Na grande maioria das situações os melhores resultados ficaram com o modelo de Boston-Mathias conforme se observa pelas figuras. Em alguns gráficos os outros modelos se apresentaram melhores porém em nenhuma situação o PR-BM ficou incoerente. Não há dúvidas que o modelo escolhido para altas pressões e temperaturas seria o PR-BM.

Da Figura 4.1 até a 4.19 foram feitos gráficos P_{xy} . Agora serão apresentados gráficos realizados em baixas condições de temperatura e pressão. Para condições de temperaturas e pressões mais baixas é mais usual representar gráficos T_{xy} , conforme segue nas figuras na sequência. De maneira análoga foram tomados dados experimentais da literatura e se utilizou o simulador Aspen PlusTM para fornecer resultados. Então se comparou os

dados obtidos do simulador com o experimental. Com base em trabalhos prévios o UNIFAC seria o modelo termodinâmico mais adequado em baixas pressões. Utilizou-se no Aspen PlusTM os modelos UNIFAC e UNIFAC Dortmund.

O modelo em alta pressão já foi definido nesse trabalho e a prova de que o UNIFAC é eficiente para esse sistema em baixa pressão já existe. Será que seria possível fazer uma modelagem de um processo de biodiesel a partir de álcool supercrítico utilizando a mesma equação de estado para um sistema a alta e baixa pressão? Conforme se pôde observar nos gráficos de alta pressão o modelo mais coerente para a maioria das situações para grande parte dos pares binários foi o modelo de Peng-Robinson-Boston-Mathias (PR-BM). Foi a única equação em que não houve nenhum comportamento totalmente incoerente para todos os casos, mesmo não sendo sempre o melhor resultado. Além disso, existiram situações em que os outros modelos não conseguiram gerar curva alguma para alguns pares trabalhados, o que não ocorreu com o PR-BM. Então além do UNIFAC e do UNIFAC Dortmund se comparou os resultados experimentais com os obtidos pela equação do Boston-Mathias na situação de baixa pressão. Se o modelo PR-BM for satisfatório a baixa pressão, poder-se-ia utilizar a mesma equação para baixas e altas pressões. Em baixas pressões se encontraram dados do metanol com metil laurato, miristato e oleato, assim como foram encontrados para etanol com metil laurato, miristato e oleato. É interessante se fazer, mais uma vez, uma comparação entre os ésteres para se avaliar o quão próximo eles são, tendo em vista que se encontraram dados experimentais para os três compostos.

A Figura 4.20 mostra a comparação entre o metil laurato, miristato e oleato na pressão de 1 atmosfera para os dados experimentais encontrados. A Figura 4.21 apresenta o par binário entre metil laurato e o metanol na $P = 1$ atm para os modelos UNIFAC e UNIFAC Dortmund. Já a Figura 4.22 mostra a mesma relação da Figura 4.21, porém acrescentada da curva a baixa pressão para o modelo de PR-BM.

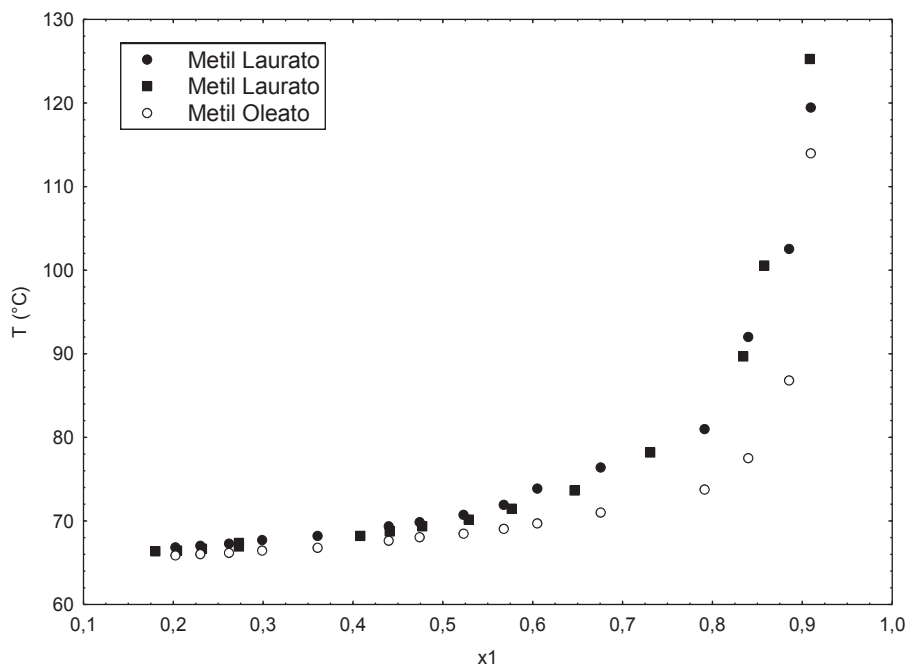


Figura 4.20. Comparação entre os dados experimentais dos ésteres do óleo vegetal a $P=1$ atm.

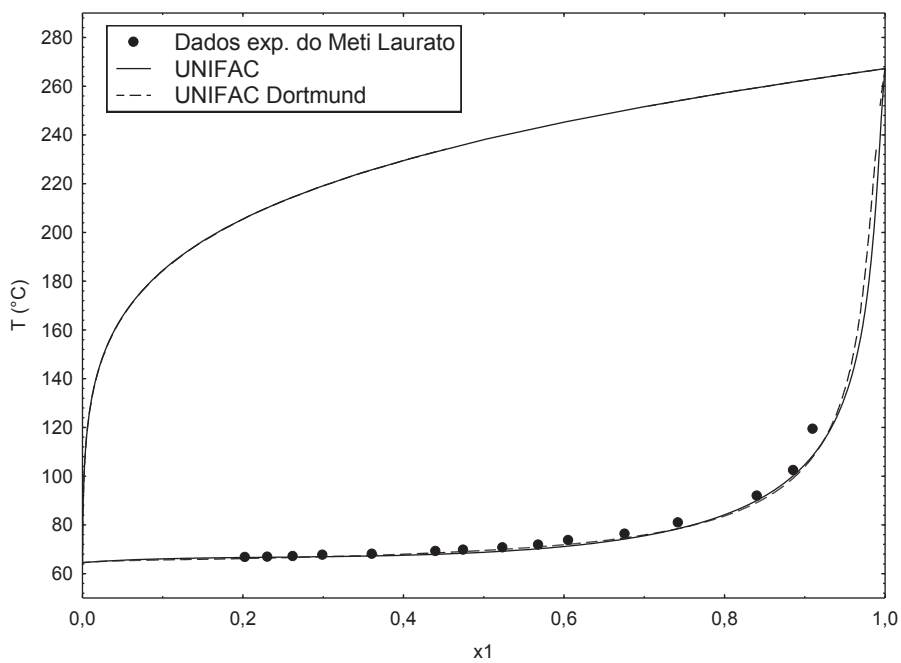


Figura 4.21. Diagrama Txy para o sistema binário metanol(1) + metil laurato(2) a 1 atm. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

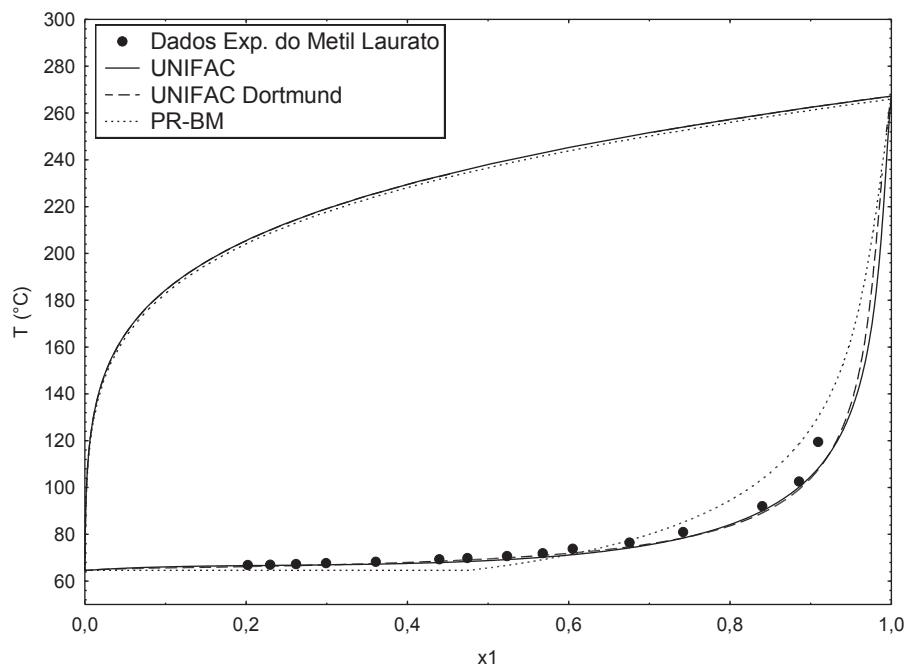


Figura 4.22. Diagrama Txy para o sistema binário metanol(1) + metil laurato(2) a 1 atm. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador acrescentado o modelo de PR-BM.

Analisando a Figura 4.20 se percebe que os ésteres de metil laurato, miristato e oleato têm um comportamento muito parecido. Os dois primeiros ficaram ainda mais próximos, o metil oleato ficou um pouco mais diferenciado na situação cuja pressão é uma atmosfera.

Conforme citado, através de conhecimentos prévios em termodinâmica sabe-se que em baixa pressão a equação de UNIFAC fornece um bom resultado para esses componentes (Andreatta *et al.*, 2008). Fato confirmado na Figura 4.21, em que se obteve uma excelente representação gerada pelo simulador, estando de acordo com os dados experimentais. Quase não houve diferença entre as curvas de UNIFAC e UNIFAC Dortmund.

Conforme citado na análise dos dados a alta pressão, concluiu-se que o melhor ajuste foi fornecido pelo modelo de Boston-Mathias. Então se acrescentou a curva de Boston-Mathias para averiguar a possibilidade de se utilizar o mesmo modelo para altas e baixas pressões. A curva de PR-BM ficou bem próxima das obtidas pelo UNIFAC e UNIFAC Dortmund conforme se pode observar na Figura 4.22.

Na Figura 4.23 está contido o par metil miristato e metanol. Observa-se que a única curva apresentada é para o modelo de PR-BM, pois para o metil miristato o Aspen PlusTM apresenta um erro no momento de gerar curvas para o UNIFAC e o UNIFAC Dortmund, mesmo problema que ocorreu para a figura 4.3. Observa-se na Figura 4.24 o par metil oleato e metanol, as curvas apresentadas são do UNIFAC, UNIFAC Dortmund, também a curva do PR-BM e os dados experimentais em $P= 1 \text{ atm}$.

Da mesma maneira foram desenhados os gráficos para o etanol. A Figura 4.25 apresenta as curvas do UNIFAC, UNIFAC Dortmund e PR-BM com etanol e metil laurato na $P= 1 \text{ atm}$. Observa-se apenas a curva do PR-BM na Figura 4.26, pelo erro apresentado nos parâmetros no simulador para o metil miristato. Já na Figura 4.27 se tem as curvas, UNIFAC, UNIFAC Dortmund, PR-BM e os dados experimentais a $P= 1 \text{ atm}$.

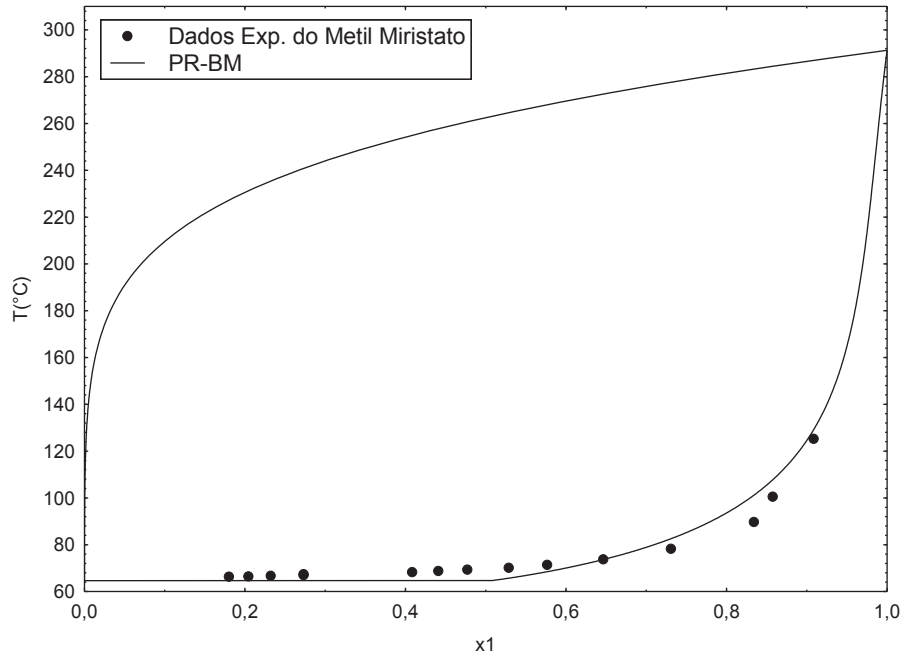


Figura 4.23. Diagrama T_{xy} para o sistema binário metanol(1) + metil miristato(2) a 1 atm. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

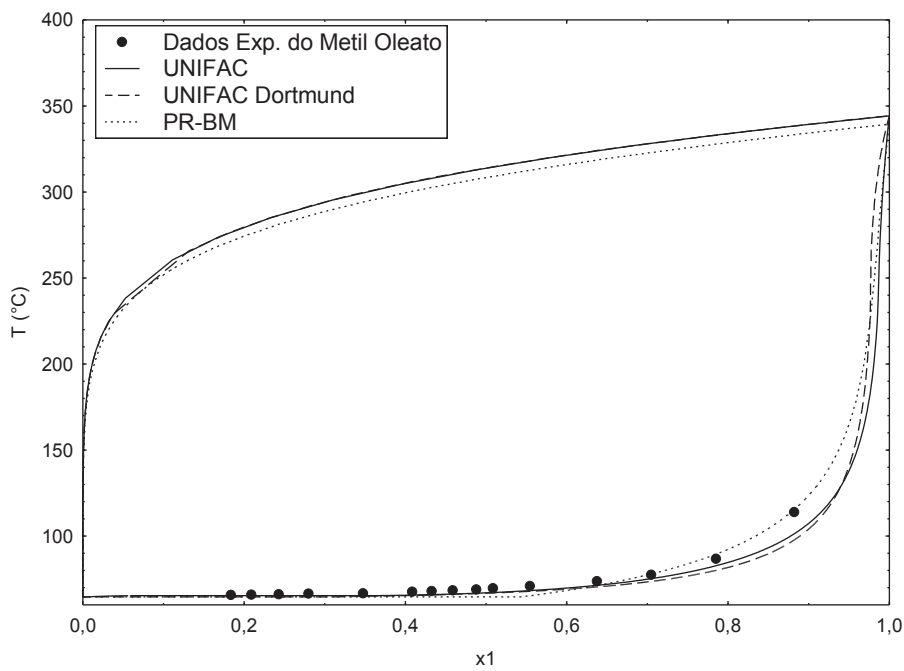


Figura 4.24. Diagrama T_{xy} para o sistema binário metanol(1) + metil oleato(2) a 1 atm. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador acrescentado o modelo de PR-BM.

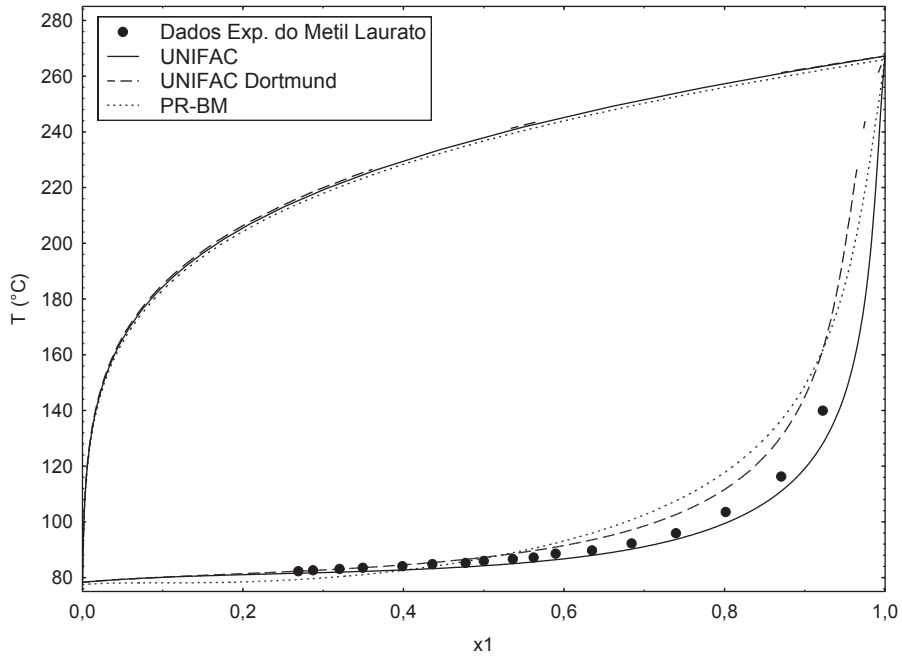


Figura 4.25. Diagrama T_{xy} para o sistema binário etanol(1) + metil laurato(2) a 1 atm. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador acrescentado o modelo de PR-BM.

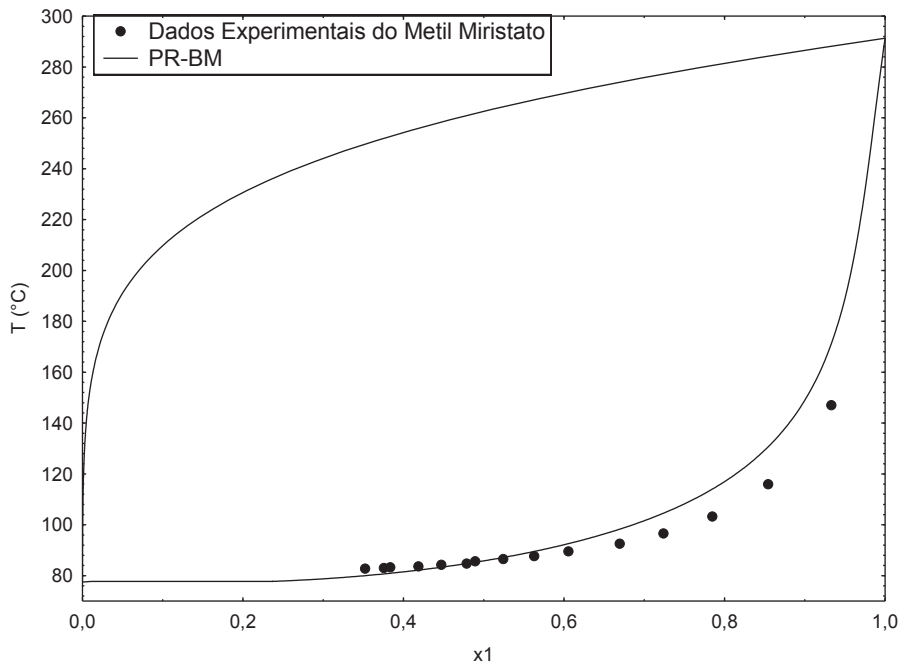


Figura 4.26. Diagrama T_{xy} para o sistema binário etanol(1) + metil miristato(2) a 1 atm. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

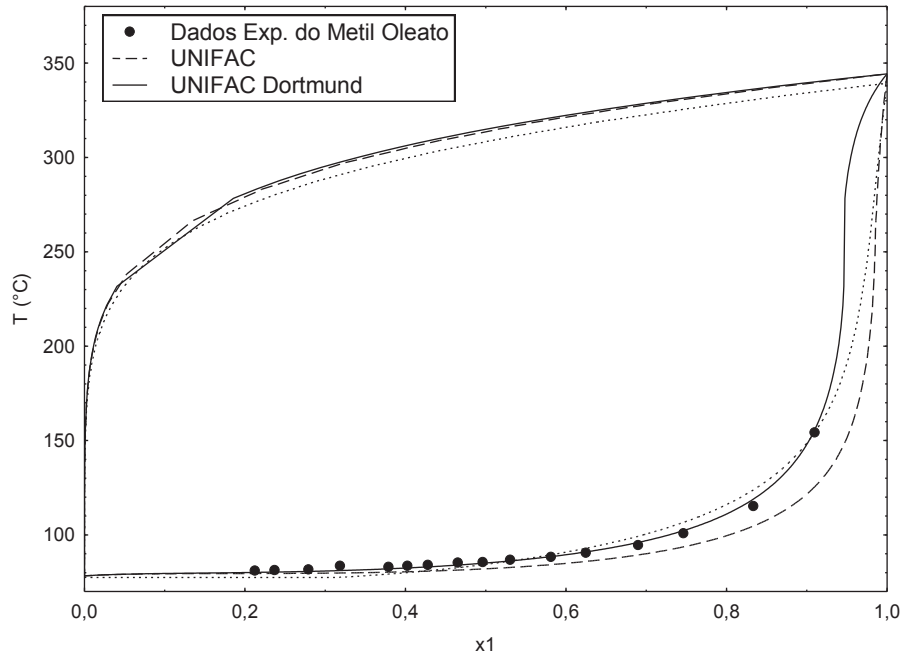


Figura 4.27. Diagrama T_{xy} para o sistema binário etanol(1) + metil oleato(2) a 1 atm. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador.

Na Figura 4.23 se percebe que o PR-BM que foi a única curva além dos dados experimentais e ficou coerente com os dados obtidos da literatura.

Na Figura 4.24 pode-se obter as mesmas conclusões da Figura 4.21.

Observando a Figura 4.25, conclui-se que as curvas entre UNIFAC e UNIFAC Dortmund ficaram de acordo com os dados experimentais porém, diferentemente da figura 4.21, elas ficaram mais distantes entre si. Na região de líquido a curva do UNIFAC ficou abaixo dos pontos experimentais, já a UNIFAC Dortmund ficou acima. O UNIFAC ficou levemente melhor do que o UNIFAC Dortmund, além disso se percebe que mais uma vez o PR-BM ficou coerente e ficou mais próximo do UNIFAC Dortmund do que o UNIFAC clássico.

O modelo de PR-BM ficou próximo dos dados da literatura conforme a Figura 4.26.

Na Figura 4.27 aconteceu um comportamento contrário do que foi observado na Figura 4.25. Dessa vez o UNIFAC gerou uma curva acima dos dados experimentais e o UNIFAC Dortmund ficou abaixo. Nota-se que o

UNIFAC ficou mais próximo dos valores experimentais, obtendo um resultado melhor do que o UNIFAC Dortmund e o PR-BM ficou mais próximo, dessa vez, do UNIFAC e não do UNIFAC Dortmund conforme tinha acontecido na Figura 4.25. O PR-BM nessa situação forneceu uma curva mais próxima do que era esperado do que o UNIFAC Dortmund.

De acordo com os resultados obtidos pelo simulador em baixas pressões o UNIFAC e o UNIFAC Dortmund ajustam os resultados satisfatoriamente. O modelo escolhido para alta pressão também pode ser utilizado para baixa pressão.

Após se fazer a análise do modelo termodinâmico em altas pressões se escolheu o modelo de PR-BM como o melhor resultado. Então poder-se-ia realizar uma simulação do processo utilizando o Aspen PlusTM com confiabilidade utilizando esse modelo. Porém nem sempre o resultado foi satisfatório. Ressaltasse que o simulador utiliza as equações de estado com parâmetros de interação termodinâmicos iguais a zero, algumas vezes isso pode ser feito sem prejuízos no resultado final tendo em vista que se utilizaria um modelo mais simplificado. Entretanto para se obter um resultado mais acurado, seria interessante modificar esses parâmetros. O simulador Aspen PlusTM possui uma ferramenta de ajuste de parâmetros de interação de equações de estado. Então se utilizou os dados experimentais encontrados na literatura e se realizou uma regressão de dados para encontrar os parâmetros de interação desejados.

Os ajustes foram feitos a partir dos dados dos sistemas com metanol, por existir maior quantidade de dados na literatura. O primeiro sistema binário trabalhado foi o metanol e o glicerol. A faixa de dados experimentais utilizada foi de 200°C a 300°C. Para a temperatura mais baixa. O modelo PR-BM com os parâmetros de interação iguais a zero ficaram muito coerentes e não houve alteração quando realizada a regressão dos dados, por isso esses resultados não serão apresentados. Para a temperatura mais alta (300°C) foi feita a regressão e os resultados são apresentados na sequência. No banco de dados do Aspen PlusTM existem algumas opções de métodos matemáticos que o simulador utiliza para realização dos cálculos para realizar os ajustes dos

parâmetros, dentre eles estão a função objetivo, o algoritmo utilizado e o método de inicialização. As funções objetivos são “Maximun-likelihood”, “Método dos Mínimos Quadrados”. Os algoritmos utilizados são “Britt-Luecke” e Deming. E o métodos de inicialização que são “Deming” e o “ Método dos Mínimos Quadrados Modificado” (os métodos matemáticos são apresentados no anexo do trabalho). Durante a regressão de dados foram testadas todas as possibilidades de métodos matemáticos, porém serão apresentados apenas os melhores resultados. As regressões também foram realizadas utilizando um ou dois parâmetros de interação, em cada parâmetro de interação pode ser considerado um, dois ou três termos que são funções da temperatura. Os parâmetros de interação também são apresentados e explicados no anexo do trabalho. Para o primeiro sistema binário será mostrado cada um dos gráficos obtidos e se escolherá o melhor resultado, para os outros sistemas serão apresentados apenas os melhores resultados. Primeiramente se considerou 1 parâmetro de interação e apenas o termo a, que independe da temperatura (conforme em anexo do trabalho). A Tabela 4.1 fornece o parâmetro encontrado, os componentes trabalhados e o valor do desvio padrão. A Tabela 4.2 apresenta as diferenças entre os valores obtidos pela regressão através dos dados experimentais, o desvio padrão, a diferença entre esses valores e a porcentagem de diferença.

Tabela 4.1. 1 Parâmetro de interação e 1 termo.

Parâmetro	Componente i	Componente j	Valor	Desvio Padrão
PRKBV/1	Metanol	Glicerol	-0,06	0,039

Fonte: Aspen Plus TM.

Tabela 4.2. Comparação entre os valores regredidos e os experimentais.

	Experimental	Regressão	Desvio Padrão	Diferença	% Diferença
1	300	301,97	0,1	1,97	0,66
2	300	300,19	0,1	0,19	0,062
3	300	297,39	0,1	-2,61	-0,87
4	300	295,70	0,1	-4,3	-1,43
5	300	292,28	0,1	-7,72	-2,57

Fonte: Aspen Plus™.

A Figura 4.28 apresenta a comparação entre os dados encontrados no simulador utilizando os parâmetros zeros e os parâmetros ajustados após a regressão.

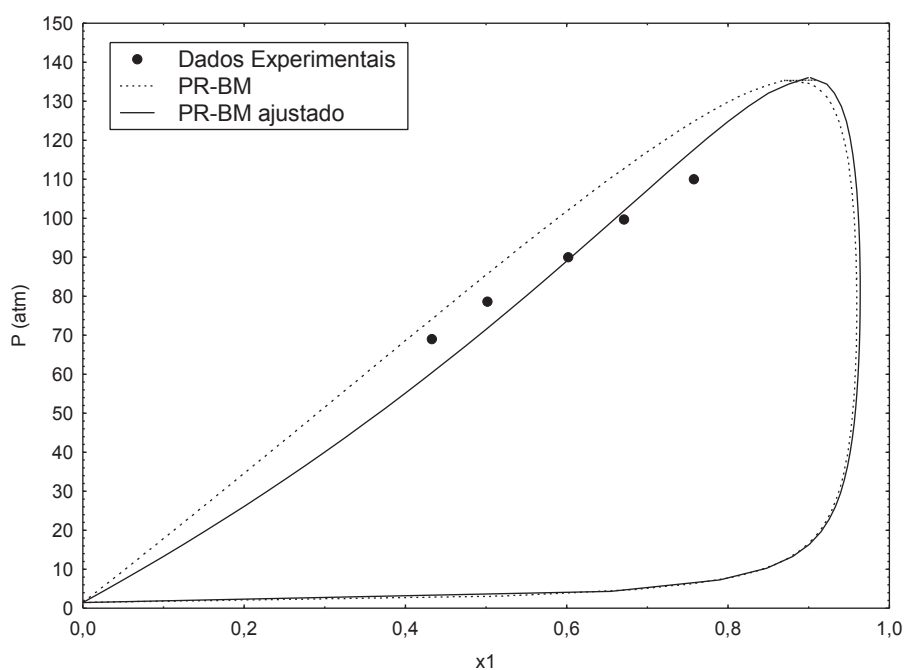


Figura 4.28. Diagrama Pxy para o sistema binário metanol(1) + glicerol(2) a 300 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador com parâmetros iguais a zero e com parâmetros após o ajuste.

Através da Figura 4.28 se percebe que melhorou o resultado não considerando os parâmetros apenas iguais à zero.

Nas Figuras 4.29 e 4.30 estão contidos os diagramas P_{xy} análogos aos da Figura 4.28. Na figura 4.29 se realizou o ajuste utilizando um parâmetro (PRKBV) utilizando dois termos desse parâmetro, na Figura 4.30 se utilizou um parâmetro e três termos. Para um parâmetro e dois termos se têm os resultados apresentados nas tabelas 4.3 e 4.4, para um parâmetro e três termos se têm os resultados nas tabelas 4.5 e 4.6.

Tabela 4.3. 1 Parâmetro de interação e 2 termos.

Parâmetro	Componente i	Componente j	Valor	Desvio Padrão
PRKBV/2	Metanol	Glicerol	-0,00010	0,00015

Fonte: Aspen Plus TM.

Tabela 4.4. Comparação entre os valores regredidos e os experimentais.

	Experimental	Regressão	Desvio Padrão	Diferença	% Diferença
1	300	301,87	0,1	1,87	0,62
2	300	300,12	0,1	0,12	0,04
3	300	297,36	0,1	-2,64	-0,88
4	300	295,68	0,1	-4,32	-1,44
5	300	292,29	0,1	-7,71	-2,57

Fonte: Aspen Plus TM.

Tabela 4.5. 1 Parâmetro de interação e 3 termos.

Parâmetro	Componente i	Componente j	Valor	Desvio Padrão
PRKBV/3	Metanol	Glicerol	-0,40	49,38

Fonte: Aspen Plus TM.

Tabela 4.6. Comparação entre os valores regredidos e os experimentais.

	Experimental	Regressão	Desvio Padrão	Diferença	% Diferença
1	300	301,94	0,1	1,94	0,65
2	300	300,17	0,1	0,17	0,06
3	300	297,41	0,1	-2,59	-0,86
4	300	295,73	0,1	-4,27	-1,42
5	300	292,33	0,1	-7,67	-2,56

Fonte: Aspen Plus™.

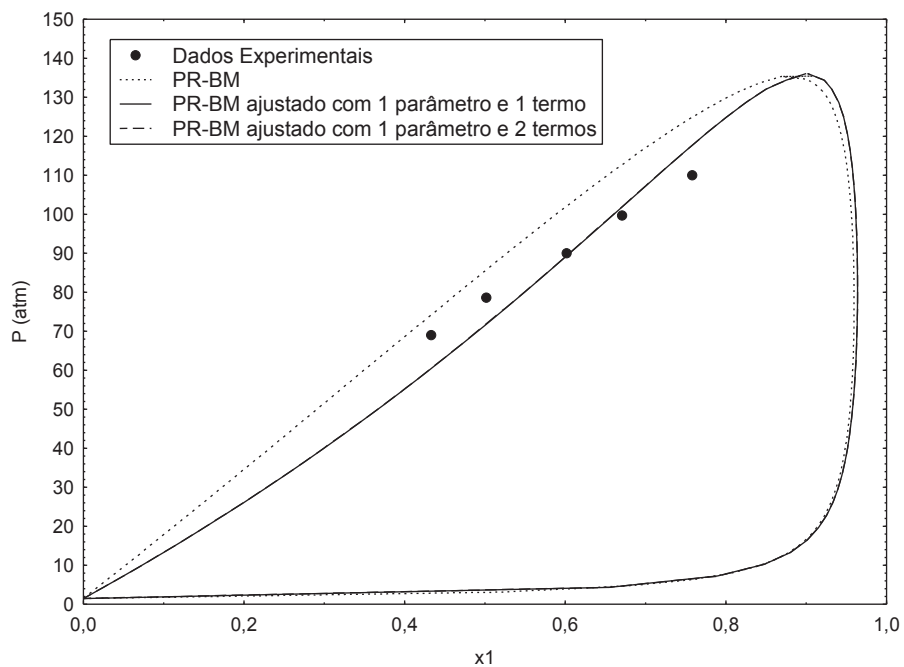


Figura 4.29. Diagrama Pxy para o sistema binário metanol(1) + glicerol(2) a 300 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador com parâmetros iguais a zero e com parâmetros após o ajuste com 1 parâmetro com 1 e 2 termos do parâmetro.

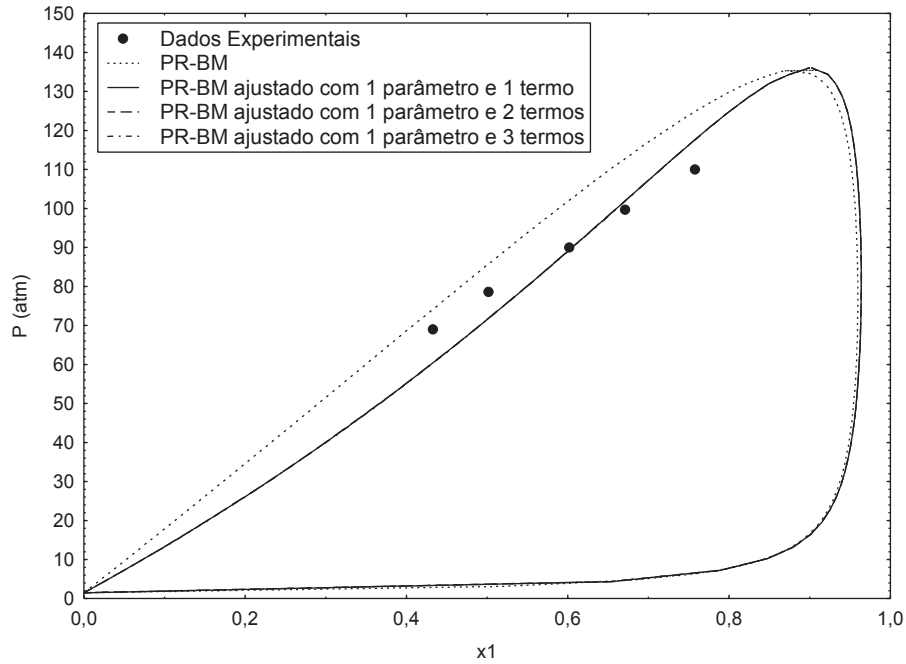


Figura 4.30. Diagrama P_{xy} para o sistema binário metanol(1) + glicerol(2) a 300 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador com parâmetros iguais a zero e com parâmetros após o ajuste com 1 parâmetro com 1, 2 e 3 termos do parâmetro.

Realizou-se o ajuste do modelo termodinâmico utilizando 1 parâmetro. No banco de dados do Aspen esse parâmetro possui 3 termos (conforme anexo do trabalho). O 2° e o 3° parâmetros são dependentes da temperatura. Conforme se pôde perceber pelas Figuras 4.29 e 4.30 obteve-se valores diferentes dos parâmetros aumentando o número de termos. Os valores dos parâmetros obtidos nas Tabelas 4.3 e 4.5 foram de ordem de grandeza diferente e o desvio padrão aumentou bastante acrescentando um terceiro parâmetro. Porém na análise dos gráficos das Figuras 4.29 e 4.30 se tem os resultados dos dados P_{xy} obtidos através da equação de PR-BM com os dados experimentais e as curvas obtidas fazendo o ajuste com 1 parâmetro, 1 e 2 termos na Figura 4.29 e 1 parâmetro e 1, 2 e 3 termos na Figura 4.30 e se percebe que praticamente não há diferença entre os valores obtidos acrescentados 2 e 3 termos no parâmetro de interação. Portanto se utilizando 1 parâmetro e 1 termo se obtém um resultado satisfatório. A Tabela 4.7 apresenta os modelos matemáticos utilizados pelo simulador.

Tabela 4.7. Modelos matemáticos

Métodos	
Função objetivo	Máximo Likelihood
Algoritmo	Britt-Luecke
Método de inicialização	Deming

Fonte: Aspen Plus TM.

Então se realizou o ajuste com 2 parâmetros. Se testou todos os métodos numéricos fornecidos pelo Aspen e os melhores resultados são fornecidos nas tabelas 4.8 e 4.9. Na sequência se tem a figura 4.31 que fornece uma comparação entre os dados experimentais, os dados fornecidos pelo simulador com os parâmetros iguais a zero, os dados fornecidos com 1 parâmetro e 1 termo e os dados fornecidos com 2 parâmetros e 1 termo.

Tabela 4.8. 1 Parâmetro de interação e 2 termos.

Parâmetro	Componente i	Componente j	Valor	Desvio Padrão
PRKBV/1	Metanol	Glicerol	-0,093	0,13
PRLIJ/1	Metanol	Glicerol	0,41	1,15

Fonte: Aspen Plus TM.

Tabela 4.9. Comparação entre os valores regredidos e os experimentais.

	Experimental	Regressão	Desvio Padrão	Diferença	% Diferença
1	69	58,54	0,069	-10,46	-15,16
2	78,6	73,39	0,0786	-5,21	-6,63
3	90	94,41	0,09	4,41	4,90
4	99,7	107,89	0,0997	8,19	8,22
5	110	123,24	0,11	13,24	12,03

Fonte: Aspen Plus TM.

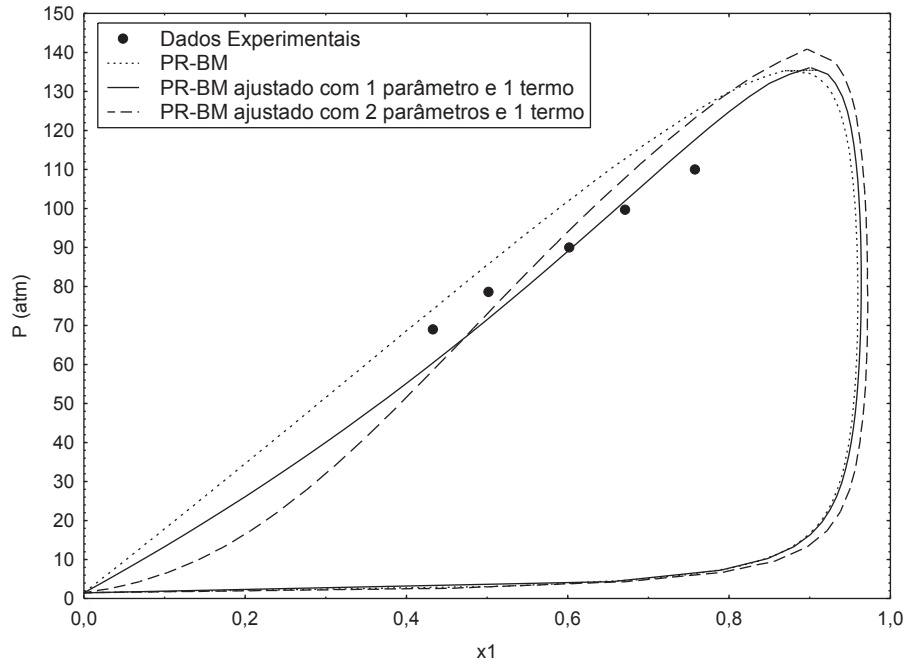


Figura 4.31. Diagrama Pxy para o sistema binário metanol(1) + glicerol(2) a 300 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador com parâmetros iguais a zero e com parâmetros após o ajuste com 1 parâmetro e 1 termo e com 2 parâmetros e 2 termos.

Analisando a Figura 4.31 se percebe que o resultado obtido com 2 parâmetros e 1 termo ficou pior do que o resultado obtido com apenas 1 parâmetro. Mesmo assim, em certas regiões do gráfico se percebe que o resultado ficou mais coerente do que com os parâmetros iguais a zero. A Tabela 4.10 fornece os modelos matemáticos utilizados.

Tabela 4.10. Modelos matemáticos

Métodos	
Função objetivo	Método dos mínimos quadrados
Algoritmo	Britt-Luecke
Método de inicialização	Deming

Fonte: Aspen Plus™.

Os ajustes feitos com 2 parâmetros e 3 termos não sofreram grandes modificações em relação ao 2 parâmetros e 1 termo por isso não serão representados. Após a análise dos ajustes se utilizaria o ajuste feito por apenas

1 parâmetro e o 1º termo desse parâmetro pois além do modelo ser mais simplificado se obteve os melhores resultados.

Da mesma maneira se fez o ajuste de dados através da regressão no Aspen Plus™ para o sistema binário metanol e metil oleato para as temperaturas de 220°C e 270°C.

Para a temperatura mais baixa (220°C) o melhor resultado apresentado foi com um parâmetro e apenas o seu primeiro termo. As Tabelas 4.11 e 4.12 apresentam respectivamente o parâmetro encontrado com o desvio padrão e a comparação entre os dados experimentais e os fornecidos pelo simulador. E a figura 4.32 fornece os resultados do ajuste.

Tabela 4.11. Parâmetro de interação e 1 termo.

Parametro	Componente i	Componente j	Valor	Desvio padrão
PRKBV/1	Metanol	Metil Oleato	0,030	0,076

Fonte: Aspen Plus™.

Tabela 4.12. Parâmetro de interação e 1 termo.

	Experimental	Regressão	Desvio Padrão	Diferença	% Diferença
1	220	217,19	0,1	-2,81	-1,28
2	220	215,74	0,1	-4,26	-1,94
3	220	216,49	0,1	-3,51	-1,60
4	220	215,50	0,1	-4,50	-2,05
5	220	214,61	0,1	-5,39	-2,45
6	220	212,90	0,1	-7,10	-3,23
7	220	212,32	0,1	-7,68	-3,49

Fonte: Aspen Plus™.

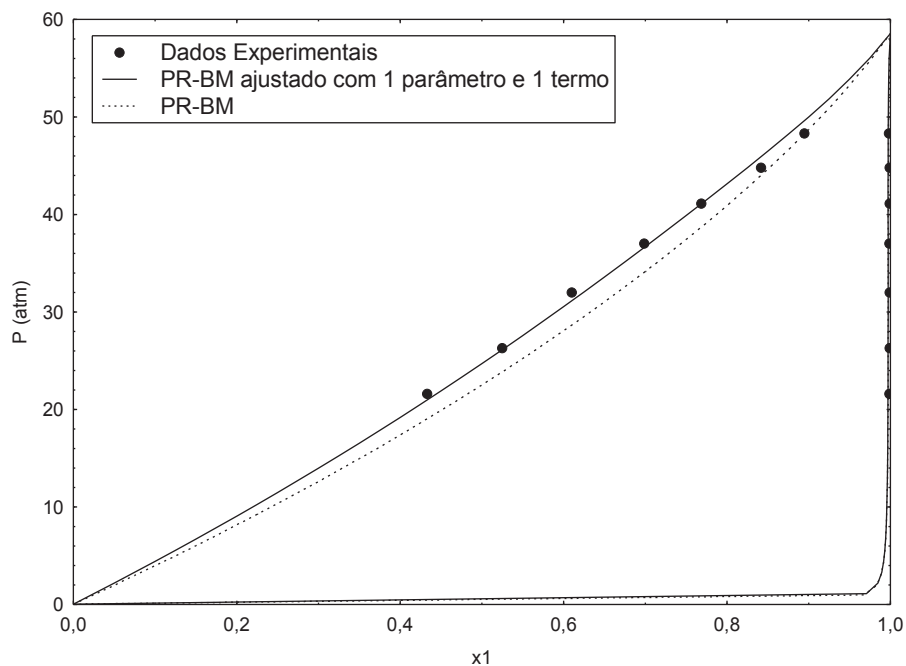


Figura 4.32. Diagrama Pxy para o sistema binário metanol(1) + metil oleato(2) a 220 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador com parâmetros iguais a zero e com parâmetros após o ajuste com 1 parâmetro e 1 termo.

Percebe-se através da Figura 4.32 que após o ajuste dos parâmetros os resultados fornecidos na simulação se apresentam mais coerentes com os dados experimentais. A Tabela 4.13 apresenta Os modelos matemáticos utilizados são os mesmos fornecidos na tabela 4.10.

Também se realizou o ajuste para o mesmo sistema binário a temperatura de 270°C. As tabelas 4.13 e 4.14 apresentam respectivamente o parâmetro encontrado com o desvio padrão e a comparação entre os dados experimentais e os fornecidos pelo simulador. E na figura 4.33 se tem os resultados do ajuste.

Tabela 4.13. Parâmetro de interação e 1 termo.

Parâmetro	Componente i	Componente j	Valor	Desvio padrão
PRKBV/1	Metanol	Metil Oleato	0,076	0,095

Fonte: Aspen Plus TM.

Tabela 4.14. Comparação entre os valores regredidos e os experimentais.

	Experimental	Regressão	Desvio Padrão	Diferença	% Diferença
1	270	265,67	0,1	-4,32	-1,60
2	270	264,59	0,1	-5,40	-2,00
3	270	264,24	0,1	-5,76	-2,13
4	270	264,15	0,1	-5,84	-2,16
5	270	264,29	0,1	-5,70	-2,11
6	270	263,57	0,1	-6,43	-2,38
7	270	262,64	0,1	-7,35	-2,73

Fonte: Aspen PlusTM.

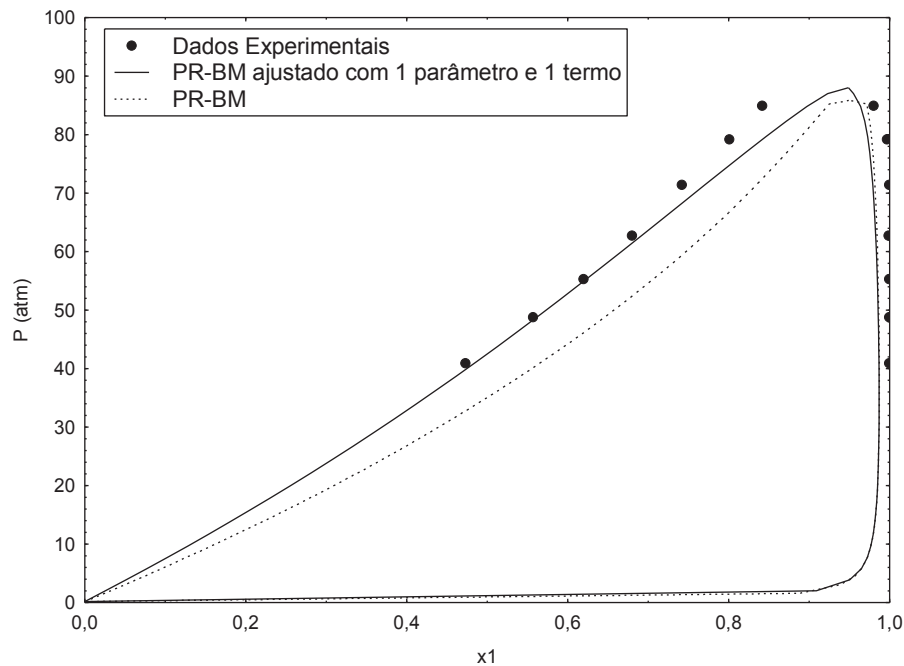


Figura 4.33. Diagrama Pxy para o sistema binário metanol(1) + metil oleato(2) a 270 °C. Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos pelo simulador com parâmetros iguais a zero e com parâmetros após o ajuste com 1 parâmetro e 1 termo.

Também foi trabalhado com o sistema binário metanol e trioleína. A trioleína é um composto complexo de se trabalhar no Aspen PlusTM, mesmo na literatura existem poucas informações relacionadas ao equilíbrio de fases. O simulador realizou os ajustes, porém os valores encontradas não ficaram adequados em relação aos dados experimentais para nenhum método

matemático. Os dados encontrados sem o ajuste para a equação de PR-BM ficaram aceitáveis para o par de componentes trabalhados, porém os resultados ficariam melhores se fosse possível realizar o ajuste.

Outra importante análise que foi realizada foi a do equilíbrio líquido-líquido através dos diagramas ternários utilizando o UNIFAC. Desenharam-se os diagramas ternários para o metanol, glicerol e metil oleato na pressão de 1 atmosfera e nas temperaturas de 40°C e 60°C. E da mesma maneira se comparou os dados do simulador com os dados experimentais. A Figura 4.34 apresenta o primeiro diagrama ternário na temperatura de 40°C.

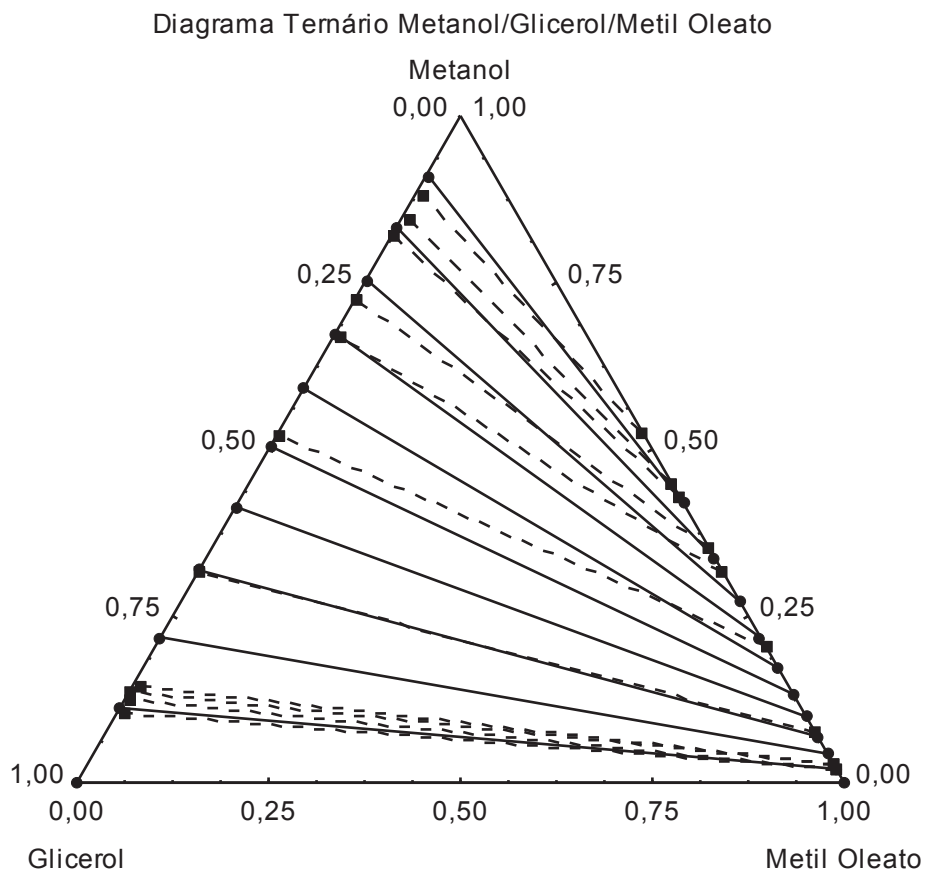


Figura 4.34. Dados de equilíbrio líquido-líquido (fração molar) obtidos por UNIFAC para metanol + glicerol + metil oleato a 40°C e $P=1$ atm. Na qual ● são os dados obtidos pelo Aspen e ■ são dados experimentais e os pontos são ligados pelas linhas de amarração.

A Figura 4.35 apresenta o diagrama ternário para a temperatura de 60°C na pressão igual a 1 atm.

Diagrama Ternário Metanol/Glicerol/Metil Oleato

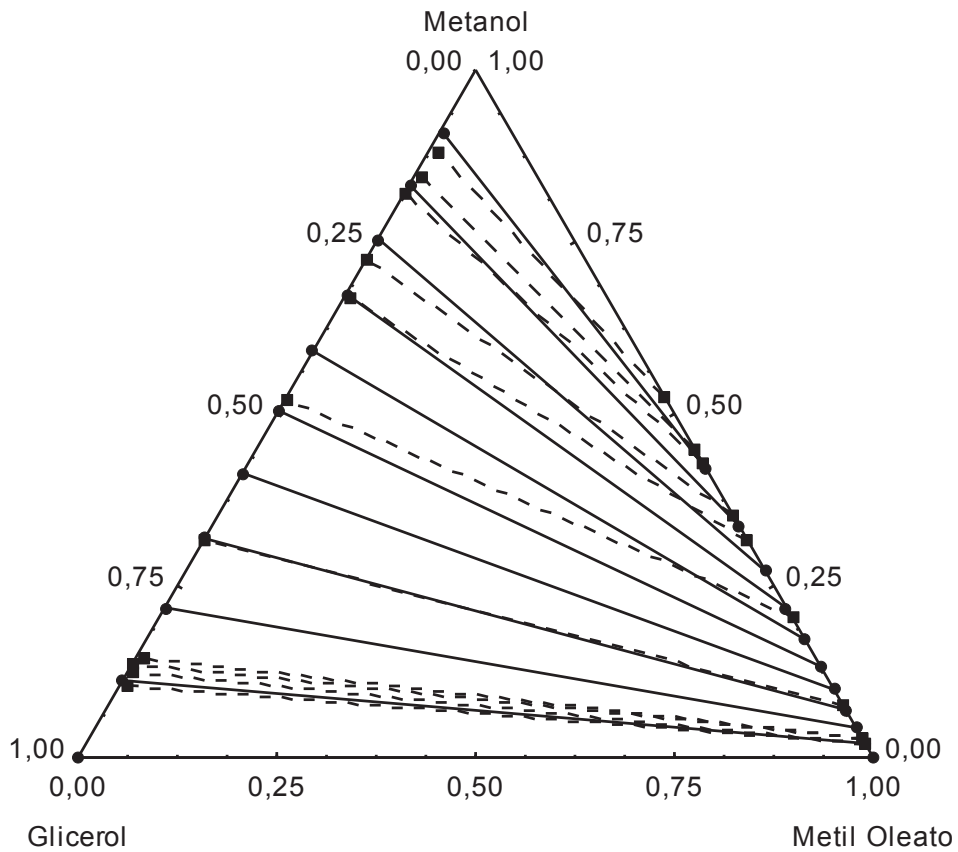


Figura 4.35. Dados de equilíbrio líquido-líquido (fração molar) obtidos por UNIFAC para metanol + glicerol + metil oleato a 60°C e P= 1atm. Na qual ● são os dados obtidos pelo Aspen e ■ são dados experimentais e os pontos são ligados pelas linhas de amarração.

As Tabelas 4.15 e 4.16 apresentam os dados experimentais e os obtidos no simulado para as Figuras 4.34 e 4.35, além dos desvios experimentais, em módulo, para esses resultados.

Tabela 4.15. Desvio do ELL dos valores experimentais em relação aos obtidos no simulador na temperatura de 40°C

Experimental		Aspen			Experimental		Aspen		
Metanol	M. Oleato	Metanol	M. Oleato	Erro	Metanol	M. Oleato	Metanol	M. Oleato	Erro
0,019	0,981	0,019	0,972	0,0092	0,105	0,01	0,105	8,04E-12	1,00000
0,022	0,978	0,022	0,969	0,0092	0,123	0,007	0,123	9,60E-12	1,00000
0,027	0,973	0,027	0,964	0,0092	0,138	0,001	0,138	1,09E-11	1,00000
0,029	0,971	0,029	0,962	0,0093	0,145	0,01	0,145	1,15E-11	1,00000
0,075	0,925	0,075	0,917	0,0083	0,317	0,002	0,317	6,18E-11	1,00000
0,202	0,798	0,202	0,793	0,0063	0,521	0,002	0,521	6,21E-10	1,00000
0,316	0,684	0,316	0,683	0,0015	0,667	0,009	0,667	5,13E-09	1,00000
0,354	0,646	0,354	0,645	0,0020	0,724	0,001	0,724	9,90E-09	0,99999
0,433	0,576	0,433	0,566	0,0174	0,822	0,002	0,822	4,43E-08	0,99998
0,450	0,550	0,450	0,549	0,0018	0,845	0,011	0,845	3,34E-08	1,00000
0,523	0,474	0,523	0,476	0,0042	0,879	0,013	0,879	2,10E-07	0,99998

Tabela 4.16. Desvio do ELL dos valores experimentais em relação aos obtidos no simulador na temperatura de 60°C

Experimental		Aspen			Experimental		Aspen		
Metanol	M. Oleato	Metanol	M. Oleato	Erro	Metanol	M. Oleato	Metanol	M. Oleato	Erro
0,035	0,959	0,035	0,951	0,0083	0,142	0,002	0,142	1,181E-10	1,000000
0,054	0,944	0,054	0,933	0,0117	0,203	0,01	0,203	2,071E-10	1,000000
0,109	0,884	0,109	0,902	0,0204	0,327	0,011	0,327	6,892E-10	1,000000
0,133	0,859	0,133	0,856	0,0035	0,386	0,007	0,386	1,338E-09	1,000000
0,181	0,812	0,181	0,809	0,0037	0,447	0,006	0,447	2,331E-09	1,000000
0,319	0,669	0,319	0,675	0,0090	0,617	0,008	0,617	3,304E-08	0,999996
0,374	0,606	0,374	0,621	0,0248	0,701	0,002	0,701	8,871E-08	0,999956
0,502	0,481	0,502	0,496	0,0312	0,789	0,004	0,789	2,293E-07	0,999943
0,573	0,409	0,573	0,425	0,0391	0,836	0,006	0,836	6,997E-07	0,999883
0,618	0,361	0,618	0,381	0,0554	0,871	0,010	0,871	1,317E-06	0,999868

Analisando as Figuras 4.34 e 4.35 se percebe que nos sistemas há duas fases, uma fase rica em glicerol e a outra em metil oleato. Percebe-se que na região que há pouco metanol a inclinação das linhas de amarração experimentais estão próximas das linhas de amarração obtidas pelo simulador. Conforme se aumenta a quantidade de metanol na mistura nota-se que há discrepância entre os dados obtidos da simulação com os empíricos. Esse distanciamento entre os dados experimentais e os fornecidos pelo simulador

podem gerar divergência para se realizar a simulação do processo no Aspen PlusTM. Para facilitar a visualização do ELL e observar o quão distante foram construídas as Figuras 4.36 e 4.37 em relação aos dados experimentais utilizou-se o coeficiente de partição do metanol em relação a fração molar da fase de metil oleato. O coeficiente de partição é definido pela equação 01.

$$K_i = \frac{x_i^{l1}}{x_i^{l2}} \quad (01)$$

Na qual

x_i^{l1} representa a fração molar do componente i em uma das fases líquidas.

x_i^{l2} representa a fração molar do componente i na outra fase líquida.

Utilizando o Aspen PlusTM para se realizar o dimensionamento do processo poderá ocorrer incoerências nos resultados devida as aparentes discrepância observadas nas Figuras 4.34 e 4.35. Para testar se haverá problemas no dimensionamento dos equipamentos foi feita a Figura 4.3 que representam a relação da volatilidade relativa pela fração molar do componente. A volatilidade relativa é fornecida pela equação 02.

$$\alpha_{1,2} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}} \quad (2)$$

Na qual:

x_i representa a fração molar de i na fase líquida.

y_i representa a fração molar de i na fase vapor.

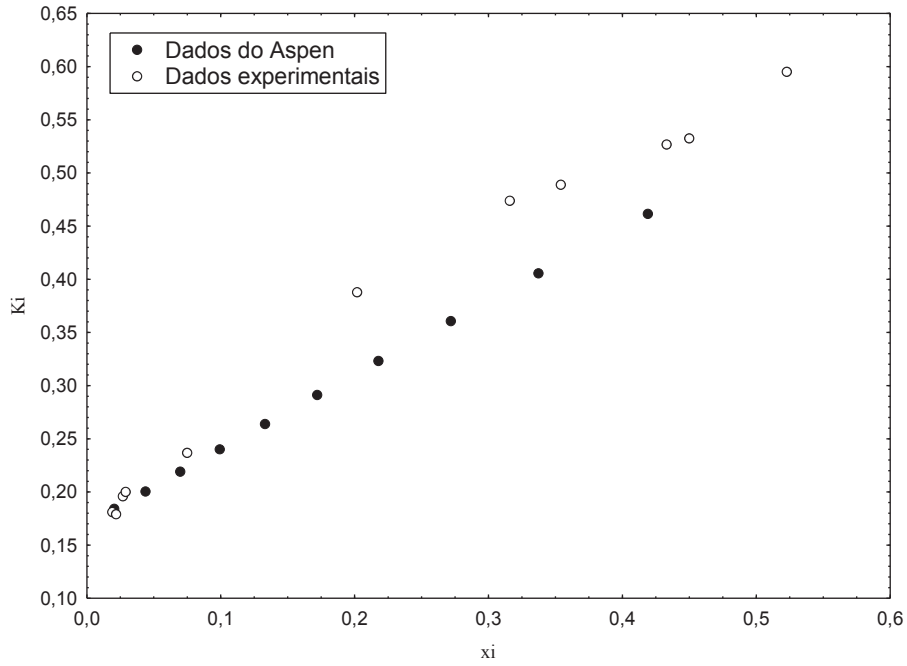


Figura 4.36. Análise do ELL utilizando o coeficiente de partição do metanol com a fração molar do metanol na fase de metil oleato na T=40°C e P=1 atm.

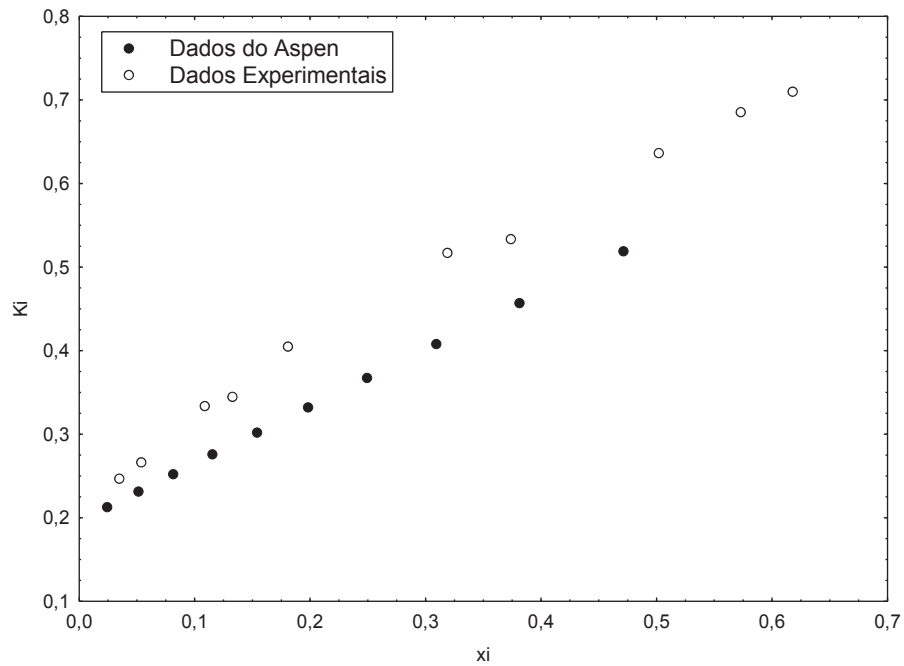


Figura 4.37. Análise do ELL utilizando o coeficiente de partição do metanol com a fração molar do metanol na fase de metil oleato na T=60°C e P=1 atm.

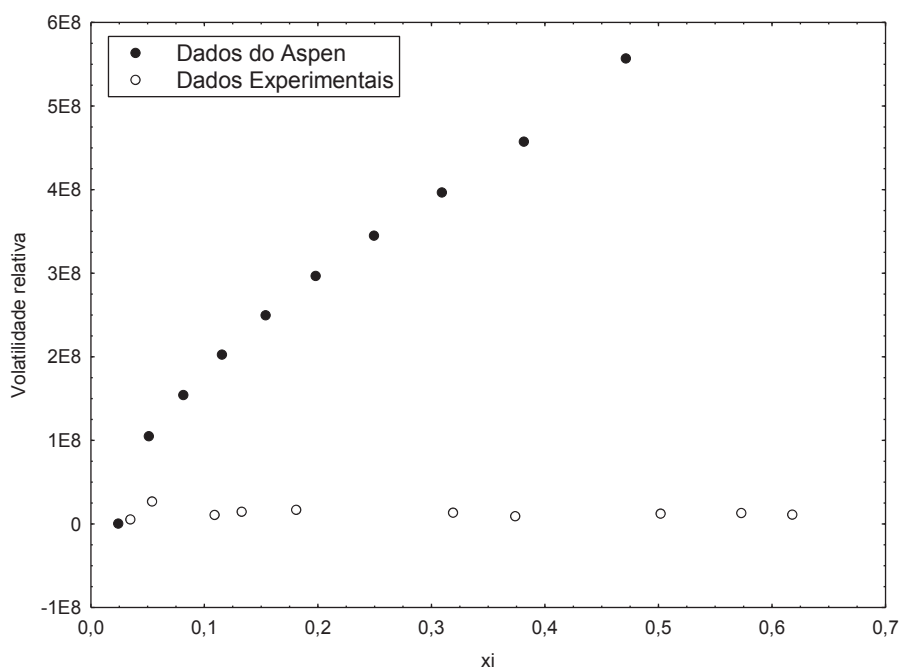


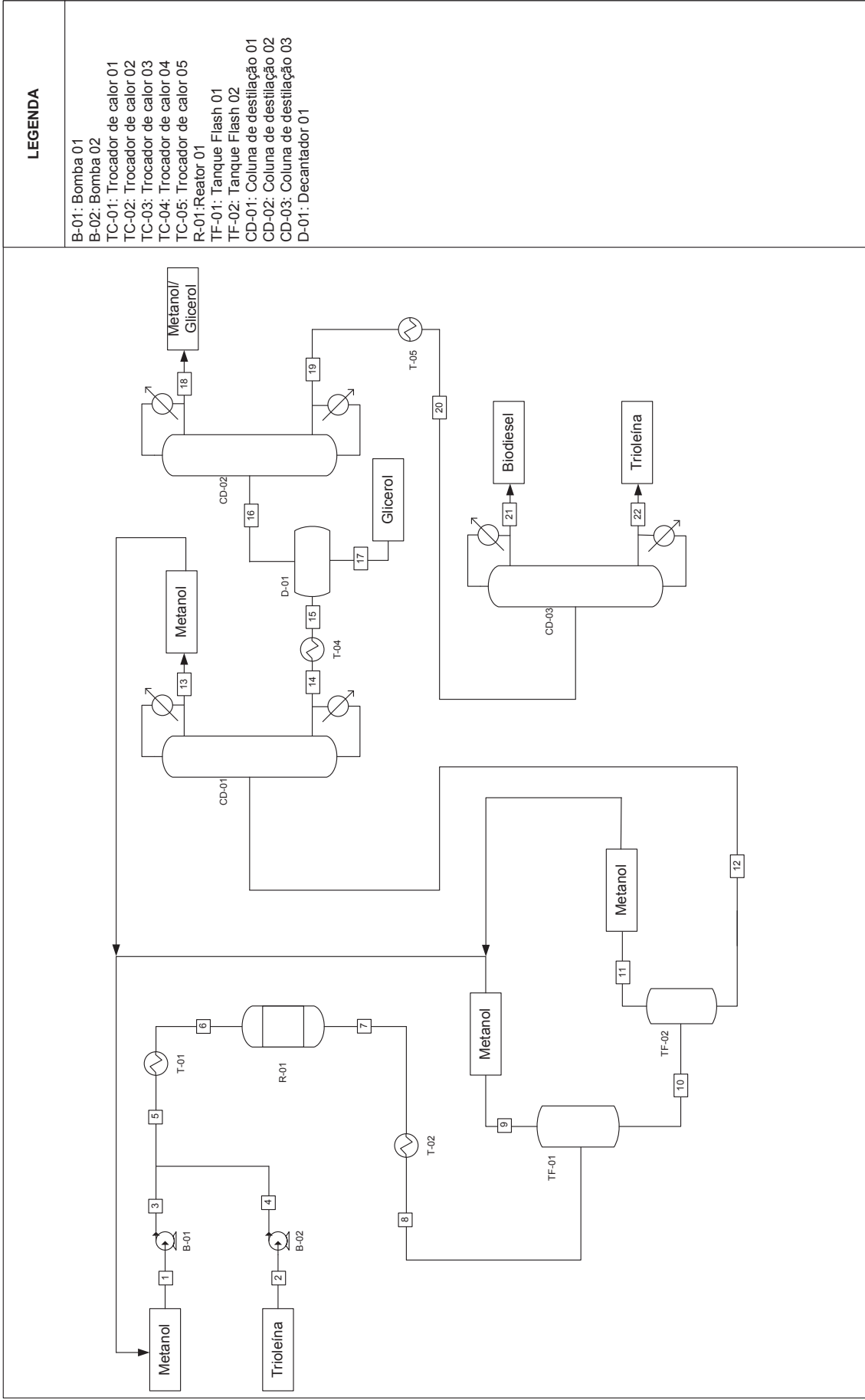
Figura 4.38. Análise da volatilidade relativa do metanol com a fração molar do metanol na fase de metil oleato na $T=40^{\circ}\text{C}$ e $P=1\text{ atm}$.

Através das Figuras 4.36 e 4.37 se percebe que conforme aumenta a quantidade de metanol aumenta o desvio entre os dados obtidos pelo simulador e o experimental do equilíbrio líquido-líquido, fato que conforme citado pode afetar os resultados do dimensionamento realizados no simulador. Os resultados simulados podem levar a equipamentos maiores ou menores do que o necessário. De acordo com a Figura 4.38, através da análise do coeficiente de partição pela fração molar do metanol, os valores preditos levariam a equipamentos com menores números de estágios.

4.2 PROPOSTA DE FLUXOGRAMA DO PROCESSO

Conforme citado, há poucas informações sobre modelos termodinâmicos para produção de biodiesel em altas condições de pressão e temperatura. Sem essas informações não se pode propor um fluxograma do processo com alta confiabilidade. Após a realização do estudo dessa dissertação se escolheu um modelo termodinâmico adequado para altas pressões e temperaturas, então foi

feita uma proposta de fluxograma de uma planta de produção de biodiesel nessas condições utilizando o PR-BM como modelo termodinâmico. Através da simulação do processo no Aspen PlusTM os resultados dos balanços de massa e energia foram representados nas tabelas na sequência.



Para a simulação do processo se considerou alimentação de metanol e trioleína nas correntes 1 e 2, respectivamente que receberam energia de uma bomba e tiveram suas pressões aumentadas. Em seguida as correntes de metanol e trioleína são misturadas e passam através de um trocador de calor até a temperatura desejada. A corrente 6 representa a alimentação no reator, colocou-se a reação de produção de biodiesel no simulador e considerou-se uma proporção de 40:1 de álcool com óleo e uma conversão de 97% de óleo vegetal, esses valores foram referenciados no estudo de Saka et al. (2001). Na saída do reator se tem o que não reagiu na alimentação mais o produto formado (metil oleato e glicerol), os quais passam por outro trocador de calor para diminuir a temperatura. Na sequência, a corrente 8 é alimentada em um tanque “flash” para recuperação de parte do metanol (corrente 9) que retorna para o início do processo. A Corrente 10 é a alimentação do segundo tanque “flash” e através dele se recupera mais um pouco de metanol que é novamente reciclado para o início do processo. Os tanques “flash” foram otimizados, para diversas condições de temperatura, pressão e frações de quantidades evaporadas. Colocou-se vários tanques “flash” para tentar eliminar grande parte do álcool que é alimentado em grande excesso, porém a partir do segundo tanque “flash” a separação não se mostrou eficiente. Tentou-se colocar o produto da saída do reator diretamente em uma coluna de destilação, porém devido a grande quantidade de metanol a coluna seria muito grande. Então se tornou vantajoso pré-separar o etanol em dois tanques flash, além de ser um aproveitamento de energia devido a elevada temperatura em que ocorre a reação. A corrente que sai do segundo tanque “flash” é mandada para a primeira coluna de destilação, onde se tem como destilado metanol que retorna ao início do processo. O produto de fundo (corrente 14) passa por um trocador de calor e em seguida vai para um decantador. Ressalta-se que nesse decantador há equilíbrio líquido-líquido, então se torna fundamental uma boa representação do UNIFAC, no simulador, nessas condições. Para todas as colunas de destilação se realizou inicialmente um “shortcut” para se ter valores como razão de refluxo mínima e número de estágios mínimos, após foi utilizado o método rigoroso (FUG) para realização do balanço de massa e se obter uma separação adequada dos produtos de fundo e destilado. Ressalta-se que as colunas de destilação foram otimizadas (em relação ao número de estágios,

razão de refluxo, estágio de alimentação, pressão de trabalho e número de pratos). No produto de fundo do decantador é eliminado o glicerol, e o produto de topo vai para a segunda coluna de destilação. Na corrente 18, sai o metanol e o glicerol como destilado. O produto de fundo da coluna passa por um trocador de calor e em seguida vai para a terceira coluna de destilação a qual separa a trioleína remanescente e o biodiesel como destilado com quase 100% de pureza, que está de acordo com as especificações da ANP.

Os resultados da simulação são apresentados nas tabelas a seguir. A tabela 4.15 apresenta as condições de temperatura e pressão, além das vazões mássicas, molares e volumétricas e as entalpias das correntes 1 até a 8 do fluxograma. A tabela 4.16 é análoga a tabela 4.15, porém para as correntes de 9 a 15 e a tabela 4.17 para as correntes de 16 a 22.

Tabela 4.17 Dados obtidos na simulação das correntes 1 até 8.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura °C	25,0	25,0	42,5	33,4	35,2	250,0	350,0	25,0
Pressão (bar)	1,0	1,0	250,0	250,0	250,0	200,0	200,0	1,0
Fração de vapor	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0
Vazão molar (kmol/h)	100,0	4000,0	100,0	4000,0	4100,0	4100,0	4100,0	4100,0
Vazão mássica (kg/h)	88544,9	128168,6	88544,9	128168,6	216713,6	216713,6	216713,6	216713,6
Vazão volumétrica (m³/h)	249,1	191,1	232,8	190,3	565,6	1094,2	938,5	492,1
Entalpia (MMBtu/h)	-177,7	-908,4	-170,1	-902,5	-1072,6	-956,3	-892,8	-1114,3
Vazão molar (kmol/h)								
Trioleína	100,0	0,0	100,0	0,0	100,0	100,0	3,0	3,0
Metanol	0,0	4000,0	0,0	4000,0	4000,0	4000,0	3709,0	3709,0
Glicerol	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	97,0	97,0
Biodiesel	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	291,0	291,0

Fonte: Aspen Plus™

Tabela 4.18 Dados obtidos na simulação das correntes 9 até 15.

	9	10	11	12	13	14	15
Temperatura °C	81,2	81,2	84,7	84,7	64,2	277,1	25,0
Pressão (bar)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Fração de vapor	1,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Vazão molar (kmol/h)	943,0	3157,0	568,3	2588,7	2197,3	391,4	391,4
Vazão mássica (kg/h)	30216,2	186497,3	18208,8	168288,5	70407,0	97881,6	97881,6
Vazão volumétrica (m³/h)	27343,7	462,3	16647,5	423,1	110,0	181,5	140,4
Entalpia (MMBtu/h)	-177,4	-872,5	-106,8	-744,8	-491,5	-210,0	-272,6
Vazão molar (kmol/h)							
Trioleína	0,0	3,0	0,0	3,0	0,0	3,0	3,0
Metanol	943,0	2766,0	568,3	2197,8	2197,3	0,4	0,4
Glicerol	0,0	97,0	0,0	97,0	0,0	97,0	97,0
Biodiesel	0,0	291,0	0,0	291,0	0,0	291,0	291,0

Fonte: Aspen Plus™

Tabela 4.19 Dados obtidos na simulação das correntes 16 até 22.

	16	17	18	19	20	21	22
Temperatura °C	5,0	5,0	141,9	344,4	25,0	343,8	795,3
Pressão (bar)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Fração de vapor	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Vazão molar (kmol/h)	294,4	97,0	0,9	293,5	293,5	290,5	3,0
Vazão mássica (kg/h)	88916,1	8965,4	130,5	88785,6	88785,6	86122,5	2663,1
Vazão volumétrica (m³/h)	121,5	7,5	0,2	160,9	122,2	150,2	10,6
Entalpia (MMBtu/h)	-214,4	-63,5	-0,4	-139,7	-210,2	-136,3	-0,2
Vazão molar (kmol/h)							
Trioleína	3,0	0,0	0,0	3,0	3,0	0,0	3,0
Metanol	0,3	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
Glicerol	0,3	96,7	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
Biodiesel	290,8	0,2	0,3	290,5	290,5	290,5	0,0

Fonte: Aspen Plus™

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÃO

É fato conhecido que simuladores são altamente dependentes de modelos termodinâmicos e propriedades físicas (Satyro, 2008). Nos tempos atuais se vive em uma realidade em que cada vez mais se utilizam simuladores e programas de computador para solucionar questões relacionadas a engenharia e no desenvolvimento de processos. Conforme citado por Satyro (2008) em seu trabalho o ideal é combinar o uso avançado das ferramentas computacionais com os conceitos rudimentares de engenharia química para se obter bons resultados. A partir dos diagramas obtidos neste trabalho pode ser observado que na maioria das situações avaliadas a melhor representação de equilíbrio fornecida pelo simulador Aspen Plus™ foi utilizando o modelo termodinâmico de Peng-Robinson com regra de mistura de Boston-Mathias (PR-BM), quando comparado com os dados experimentais. Os outros modelos termodinâmicos forneceram resultados razoáveis do ponto de vista qualitativo para poucos sistemas binários e não para todos os sistemas avaliados. Pode ser visto que quanto mais elevada a temperatura menor é a confiabilidade da previsão dos modelos termodinâmicos no simulador. Ainda, foram observados alguns problemas de convergência numérica no cálculo de equilíbrio líquido-vapor a altas temperaturas. Fato este que pode representar um problema na utilização do simulador para a obtenção de informações em condições de alta pressão e temperatura, como é o caso da produção de biodiesel a partir de álcool supercrítico. É importante ressaltar que foi realizado o ajuste dos dados do coeficiente de interação do modelo termodinâmico de PR-BM e o Aspen Plus™ gerou resultados satisfatórios porém se mostrou pouco eficiente para a trioleína. Fez-se a análise dos equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido em baixas pressões. Diversos trabalhos afirmam que o UNIFAC forneceria resultados adequados nessas circunstâncias. Conforme se pode observar através das figuras, nas situações de baixa pressão os resultados obtidos do UNIFAC pelo simulador Aspen Plus™ ficaram coerentes com os dados

experimentais de equilíbrio líquido-vapor, conforme já era esperado. Testou-se o modelo PR-BM em baixas pressões, que foi escolhido como o melhor resultado de equilíbrio líquido-vapor em altas pressões e os resultados ficaram adequados. Ou seja, o modelo também poderia ser utilizado para avaliar o ELV em baixas pressões. Através dos diagramas ternários, a análise do equilíbrio líquido-líquido mostrou que conforme se aumenta a quantidade de metanol o resultado obtido pela simulação se distancia do experimental. O Aspen PlusTM se mostrou uma adequada ferramenta de simulação e de análise de modelos termodinâmicos, entretanto ainda devem ser resolvido alguns problemas de convergência nos métodos matemáticos utilizados, principalmente em altas temperaturas e pressões, assim como deve ser melhorado o banco de dados de informações de propriedades físico-químicas e termodinâmicas.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análise econômica para avaliar se o processo na condição supercrítica é vantajoso financeiramente em relação a rota convencional.
- Integração térmica no fluxograma proposto para o processo.
- Otimização do processo obtido nas condições supercríticas.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS

ALVARADO, G. N., SANDLER, S. I., SCURTO, A. M. Modeling of solid–supercritical fluid phase equilibria with a cubic equation of state G^{ex} model. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 21, p. 123–134, 2001.

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

CAO, W., HAN, H., ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent, **Fuel**, v. 84, p. 347–351, 2005.

CARDONA, C. A., SÁNCHEZ, Ó. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. **Bioresource Technology**, v. 48 p. 2415-2457, 2008.

CARRILHO, E., TAVARES, M. C., LANÇAS, F. M. Fluidos supercríticos em química analítica I. cromatografia com fluido supercrítico. **Química Nova**, v. 24, p. 509-515, 2001.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 466–487, 2005.

DIASAKOU, M., LOULOUDI, M., PAPAYANNAKOS, N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. **Fuel**, v. 77, p. 1297-1302, 1998.

FORESTI, L. M., PEDERNEIRA, M., BUCALÁ, V., FERREIRA, M. L. Multiple effects of water on solvent-free enzymatic esterifications. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 41, p. 62-70, 2007.

FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and bioengineering**, v. 92, p. 405-416, 2001.

GERIS, R., SANTOS, N. A., AMARAL, B. A., MAIA, I. D., DOURADO, V., CARVALHO, J. R. Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação Para Aulas Práticas de Química. **Química Nova**, v. 30, p. 1369-1373, 2007.

GLISIC, S. B., SKALA, D. U. Phase transition at subcritical and supercritical conditions of triglycerides methanolysis. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 54, p. 71-80, 2010.

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

GLISIC, S., LUKIC, I., SKALA, D. Biodiesel synthesis at high pressure and temperature: Analysis of energy consumption on industrial scale. **Bioresource Technology** v. 100, p. 6347–6354, 2009.

GUO, Y., ZHONG, J., XING, Y., LI, D., LIN, R. Volatility of Blended Fuel of Biodiesel and Ethanol. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1188-1192, 2007.

HAN, H., CAO, W., & ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3148–3151 2005.

HAUTHAL, W. Advances with supercritical fluids [review]. **Chemosphere**, v. 43, p. 123-135, 2001.

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

IMAHARA, H., XIN, J., SAKA, S. Effect of CO₂/N₂ addition to supercritical methanol on reactivities and fuel qualities in biodiesel production. **Fuel**, v. 88, p. 1329–1332, 2009.

ISAYAMA, Y., SAKA, S. Biodiesel production by supercritical process with crude bio-methanol prepared by wood gasification. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4775–4779, 2008.

JANAUN, J., & ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1312–1320, 2010.

JOELIANINGSIH, MAEDA, H., HAGIWARA, S., NABETANI, H., SAGARA, Y., SOERAWIDJAYA, T. H., (2008). Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: A kinetic study. **Renewable Energy**, v. 33, p. 1629 - 1636, 2010.

KISS, A. A. Separative reactors for integrated production of bioethanol and biodiesel. **Computers and Chemical Engineering**, v. 34, p. 812-820, 2010.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J., RAMOS, L. P. **Manual De Biodiesel**. Blucher, 2009.

KURAMOCHI, H., MAEDA, K., KATO, S., OSAKO, M., NAKAMURA, K., SAKAI, S.-I. Application of UNIFAC models for prediction of vapor–liquid and liquid–

liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel. **Fuel**, v. 88, p. 1472-1477, 2009.

KUSDIANA, D., SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, p. 693-698, 2001.

KUSDIANA, D., SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**, v. 91, p. 289-295, 2004.

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

MATHIAS, P. M. A Versatile Phase Equilibrium Equation of State. **Ind. Eng. Chem. Process Des.**, v. 22, p. 385-391, 1983.

NEAU, E., GARDUZA, O. H., ESCANDELL, J., NICOLAS, C., RASPO, I. The Soave, Twu and Boston–Mathias alpha functions in cubic equations of state Part I. Theoretical analysis of their variations according to temperature. **Fluid Phase Equilibria**, v. 276 , p. 87–93, 2009.

NEAU, E., RASPO, I., ESCANDELL, J., NICOLAS, C., GARDUZA, O. H. The Soave, Twu and Boston–Mathias alpha functions in cubic equations of state. Part II. Modeling of thermodynamic properties of pure compounds. **Fluid Phase Equilibria**, v. 276 , p. 156–164, 2009.

OLIVEIRA, M., MIGUEL, S., QUEIMADA, A., COUTINHO, J. Phase Equilibria of Ester + Alcohol Systems and Their Description with the Cubic-Plus-Association Equation of State. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2010.

PELLEGRINI, L. A., SOAVE, G., GAMBA, S., LANGÈ, S. Economic analysis of a combined energy–methanol production plant. *Applied Energy*, v. 88, p. 4891-4897, 2011.

POLIKHRONIDI, N. G., ABDULAGATOV, I. M., STEPANOV, G. V., BATYROVA, R. G. Isochoric heat capacity measurements for pure ethanol. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 43, p. 1-24, 2007.

RATHORE, V. **Synthesis of Biodiesel in Supercritical Fluids**. Bangalore, 2006.

RATHORE, V., MADRAS, G. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel*, v. 86, p. 2650–2659, 2007.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids 4th edition**. McGraw-Hill, New York, 1987.

ROSSI, L. F., NETO, P. R., ZAGONEL, G. F., RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, p. 531-537, 2000.

SAKA, S., KUSDIANA, D. Biodiesel fuel for diesel fuel substitute prepared by a catalyst-free supercritical methanol, *Fuel*, v. 80, p. 225-231, 2001.

SAKA, S., ISAYAMA, Y., ILHAM, Z., & JIAYU, X. New process for catalyst-free biodiesel production using subcritical acetic acid and supercritical methanol. *Fuel*, v. 89, p. 1442–1446, 2010.

SATYRO, M. A. Thermodynamics and the Simulation Engineer. **Chemical Product and Process Modeling**, v. 3, 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.

SHIMOYAMA, Y., IWAI, Y., ABETA, T., & ARAI, Y. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria for ethanol + ethyl laurate and ethanol + ethyl myristate systems near critical temperature of ethanol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 264, p. 228–234, 2008.

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

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., & ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da engenharia Química**. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos editora, 2000.

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

SUAREZ, P. A., SANTOS, A. L., RODRIGUES, J. P., ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32 , p. 768-775, 2009.

TAN, K. T., LEE, K. T., MOHAMED, A. R. Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 53, p. 88–91, 2010.

VALDERRAMA, J. O. The State of the Cubic Equations of State. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 1603-1618, 2003.

VALLE, P., VELEZ, A., HEGEL, P., MABE, G., BRIGNOLE, A. E. Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in a batch reactor. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 54, p. 61–70, 2010.

VIEITEZ, I., SILVA, C., ALCKMIN, I., BORGES, G. R., CORAZZA, F. C., OLIVEIRA, J. V. Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures. **Renewable Energy**, v. 35, p. 1976–1981, 2010.

VILLENEUVE, P., MUDERHWA, J. M., GRAILLE, J., HAAS, M. J. Customizing lipases for biocatalysis: a survey of chemical, physical and molecular biological approaches. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 9, p. 113–148, 2000.

WARABI, Y., KUSDIANA, D., SAKA, S. Biodiesel Fuel from Vegetable Oil by Various Supercritical Alcohols. **Applied Biochemistry and Biotechnology** **113**, p. 793-801, 2004.

WEBER, W., PETKOV, S., BRUNNER, G. Vapour–liquid-equilibria and calculations using the Redlich–Kwong-Aspen-equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO and propane. **Elsevier**, p. 695–706, 1999.

YIN, J., Z., XIAO, M., SONG, J., B. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 908–912, 2008.

ZHANG, Y., YANG, J., YU, Y.-X., LI, Y.-G. Structural and hydrogen bond analysis for supercritical ethanol: A molecular simulation study. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 36, p. 145-153, 2005.

CAPÍTULO 7 - ANEXOS

EQUAÇÕES DO ASPEN

Serão fornecidas as equações utilizadas nesse trabalho que são provenientes do banco de dados do Aspen PlusTM. É importante ressaltar que algumas dessas equações são modificadas quando comparadas com as originais fornecidas na literatura.

PRMHV2

Extensão da equação de estado de Peng-Robinson, para calcular o g de excesso utiliza-se o modelo UNIFAC.

As regras de mistura MHV2 predizem a interação binária a qualquer pressão. Utilizando o modelo UNIFAC para regras de mistura de MHV2 elas são preditivas para qualquer interação que podem ser preditas pelo modelo UNIFAC a baixas pressões.

TIPOS DE MISTURAS

Pode-se utilizar as propriedades dos método de mistura PRMHV2 para misturas de componentes não polares e polares. Para gases leves o UNIFAC não provê alguma interação.

RANGE

Pode-se utilizar o método de propriedades PRMHV2 até altas pressões e temperaturas, pode-se esperar uma predição acurada de até 150 bar. Pode-

se esperar resultados razoáveis para qualquer condição, resultados são menos precisos próximos ao ponto crítico.

MODELO

Esse modelo utiliza a equação de estado de Peng-Robinson para componentes puros. As regras de mistura são as regras preditivas do MHV2. Diversas funções alfas podem ser utilizadas na equação de estado Peng-Robinson-MHV2 para uma descrição mais precisa do comportamento de componentes puros. O comportamento do componente puro e os parâmetros requeridos são descritos no Peng-Robinson padrão, ou em Peng-Robinson funções alfas.

As regras de mistura do MHV2 são um exemplo das regras de mistura modificadas de Huron-Vidal.

REGRAS DE MISTURA DE HURON-VIDAL

Huron e Vidal (1979) utilizaram uma simples relação termodinâmica da equação da energia de Gibbs de excesso para expressões do coeficiente de fugacidade como demonstrados pela equação de estado:

$$G_m^E = RT \ln \phi - \sum_i x_i RT \ln \phi_i^*$$

(03)

A equação (03) é válida para qualquer pressão, porém não pode ser desenvolvida a menos que sejam assumidos alguns detalhes. Se a equação

(03) é avaliada a pressão infinita, a mistura deve ser líquida e extremamente densa. Pode-se assumir que:

$$V(p = \infty) = b \quad (04)$$

$$V^E(p = \infty) = 0 \quad (05)$$

Usando as equações 04 e 05 na equação 03 resulta na expressão de a/b que contém a energia de Gibbs de excesso a pressão infinita:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{\Lambda} G_m^E(p = \infty) \quad (06)$$

No qual:

$$\Lambda = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \left(\frac{1 + \lambda_1}{1 + \lambda_2} \right) \quad (07)$$

Os parâmetros λ_1 e λ_2 dependem da equação de estado que serão utilizadas. Em geral a equação de estado cúbica pode ser escrita conforme a equação 08:

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{(V + \lambda_1 b)(V_m + \lambda_2 b)} \quad (08)$$

Os parâmetros λ_1 e λ_2 para as equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong são fornecidos na tabela 21.

Tabela A.1. Parâmetros de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong.

Equação de estado	λ_1	λ_2
Peng-Robinson	$1 - \sqrt{2}$	$1 + \sqrt{2}$
Soave-Redlich-Kwong	1	0

Fonte: Aspen Plus™.

Estas expressões podem ser utilizadas para qualquer pressão como parâmetro de regra de mistura. A regra de mistura para b é fixada na equação 05. Mesmo quando utilizada para outras pressões, essa expressão contém a energia de Gibbs de excesso para pressão infinita. Pode-se utilizar qualquer modelo de coeficiente de atividade em excesso para avaliar a energia de Gibbs de excesso a pressão infinita. Coeficientes de interação binária devem ser regredidos. A regra de mistura binária contém muitos parâmetros quanto o modelo do coeficiente de atividade escolhido.

A regra de mistura de Huron-Vidal combina extrema flexibilidade com consistência termodinâmica, ao contrário de muitas outras regras de mistura de equação de estado dependente da fração molar. Essa regra de mistura não permite flexibilidade na descrição do volume molar, mas sempre prediz razoáveis volumes de excesso.

As regras de mistura de Huron-Vidal são teoricamente incorretas para baixas pressões, porque a dependência de frações molares quadráticas do segundo coeficiente de Virial não é preservada. Desde que as equações de estado usadas principalmente a altas pressões, as consequências práticas dessa desse inconveniente são mínimas.

PRBM

O método de propriedades de PR-BM utiliza a equação cúbica de estado de Peng-Robinson com as funções alfa de Boston-Mathias para todas as propriedades termodinâmicas.

Esse método é comparável ao método de propriedades RKS-BM. É recomendado para processos gasosos, refinaria e aplicações petroquímicas.

Para resultados mais precisos no cálculo do ELV, parâmetros binários devem ser utilizados.

TIPOS DE MISTURAS

Utiliza-se o método de propriedades PR-BM para misturas não polares ou moderadamente polares. Exemplos são hidrocarbonetos e gases leves, tais como: dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e hidrogênio.

RANGE

Espera-se resultados razoáveis em todas as temperaturas e pressões. O método de propriedades de PR-BM são consistentes na região crítica. Resultados são menos acurados nas proximidades da região do ponto crítico da mistura.

EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON

A equação de estado de Peng Robinson é a base para os métodos de propriedades de Peng-Robinson-Boston-Mathias. O modelo foi implementado

com escolhas de diferentes alfas e foi estendida para incluir as regras de mistura assimétricas avançada.

Como padrão o método de propriedade de Peng-Robinson usa a versão da literatura da função alfa e de regra de mistura. O método de propriedades usa a função alfa de Boston-Mathias como padrão para regra de misturas. A equação para o modelo de Peng-Robinson é:

$$P = \frac{RT}{(c + V_m) - b} - \frac{a}{(V_m + c)(V_m + c + b) + b(V_m + c - b)} \quad (09)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (10)$$

$$c = \sum_i x_i c_i \quad (11)$$

$$a = a_0 + a_1 \quad (12)$$

$$a_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \text{ (no qual } k_{ij} \text{ é dependente da temperatura)} \quad (13)$$

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)} T + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T} \text{ no qual } k_{ij} = k_{ji} \quad (14)$$

$$a_1 = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^n x_j \left((a_i a_j)^{1/2} l_{ij} \right)^{1/3} \right)^3 \quad (15)$$

$$k_{ij} = l_{ij}^{(1)} + l_{ij}^{(2)}T + \frac{l_{ij}^{(3)}}{T} \text{ no qual } l_{ij} \neq l_{ji} \quad (16)$$

$$a_i = f(T, T_{ci}, p_{ci}, \omega_i) \quad (17)$$

$$b_i = f(T_{ci}, p_{ci}) \quad (18)$$

$$c_i = 0,40768 \left(\frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \right) (0,29441 - z_{RAi}) \quad (19)$$

Para melhores resultados, os parâmetros k_{ij} e l_{ij} devem ser determinados por regressão linear dos dados de equilíbrio tais como dados de ELV. O sistema de propriedades físicas tem embutido k_{ij} e l_{ij} para um grande número de pares de componentes. Esses parâmetros são utilizados automaticamente com as propriedades do método de Peng-Robinson. Ressalta-se que foi realizado o ajuste nesse trabalho e se encontraram os parâmetros conforme foi necessário e possível.

FUNÇÃO ALFA PENG-ROBINSON

Os parâmetros dos componentes puros da equação de Peng-Robinson são calculados da seguinte maneira:

$$a_i = \alpha_i 0,45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (20)$$

$$b_i = \alpha_i 0,07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (21)$$

Essas expressões são derivadas da aplicação das restrições críticas de estado nessa condições :

$$\alpha_i(T_{ci}) = 1,0 \quad (22)$$

O parâmetro α é uma função da temperatura. Foi originalmente introduzida por Soave na equação de estado de Redlich-Kwong. Esse parâmetro melhora a correlação da pressão de vapor do componente puro.

Essa aproximação foi adotada por Peng-Robinson:

$$\alpha_i(T) = [1 + m_i(1 - T_n^{1/2})]^2 \quad (23)$$

A equação 20 ainda é representada. O parâmetro m_i pode ser correlacionada co o fator acêntrico.

$$m_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (24)$$

As equações de 20 a 24 são padrões para a formulação de Peng-Robinson. A função alfa de Peng-Robinson é adequada para hidrocarbonetos e componentes não polares, mas não é suficientemente acurada para componentes polares.

EXTRAPOLAÇÃO DE BOSTON-MATHIAS

Para gases leves a altas temperaturas reduzidas (>5), a equação (23) fornece resultados não realistas. As condições de fronteira são que as atrações entre moléculas devem desaparecer extremamente em altas temperaturas, e a função alpha reduzida assintoticamente a zero. Boston e Mathias derivaram uma função alternativa para temperaturas acima da crítica.

$$\alpha_i(T) = \left[\exp[c_i(1 - T_{ri}^d)] \right]^2 \quad (25)$$

com

$$d_i = 1 + \frac{m_i}{2} \quad (26)$$

$$c_i = 1 + \frac{1}{d_i} \quad (27)$$

Na qual m_i é obtido pela equação 24 e a equação 23 é utilizada em temperaturas abaixo da crítica.

PRWS

Esse modelo utiliza a equação de estado de Peng-Robinson para componentes puros. As regras de mistura são as regras preditivas de Wong Sandler. Diversas funções alfas podem ser utilizadas na equação de estado do modelo de Peng-Robinson-Wong-Sandler para uma descrição mais precisa do comportamento dos componentes puros. As regras de mistura de Wong-

Sandler são um exemplo da modificação de Huron-Vidal. O modelo UNIFAC é utilizado para calcular a energia de Helmholtz de excesso para regras de mistura. Além do fator acêntrico, pode-se utilizar até três parâmetros polares para um ajuste mais preciso da pressão de vapor dos componentes polares. As regras de mistura de Wong-Sandler predizem as interações binárias a qualquer pressão.

TIPOS DE MISTURAS

Podem-se utilizar as propriedades do PRWS para misturas de componentes polares e apolares, em combinação com gases leves.

RANGE

Pode-se utilizar o método de propriedade até em altas temperaturas e pressões. Pode-se esperar boas predições até 150 bar. Também se pode esperar resultados precisos até 150 bar.; Pode-se obter resultados razoáveis em qualquer condição, provido dos parâmetros de interação UNIFAC que são disponíveis. Resultados são menos precisos próximos ao ponto crítico.

REGRAS DE MISTURA DE WONG-SANDLER

Essas regras de mistura utilizam a relação entre a energia de excesso de Helmholtz e a equação de estado. Elas não utilizam a relação entre as propriedades de equação de estado com energia de Gibbs de excesso, como nas regras de mistura de Huron-Vidal. A expressão explícita de pressão na equação de estado é substituída na equação (28):

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (28)$$

A energia de Helmholtz é obtida pela integração, A^E é obtida por:

$$A_m^E = A_m - \sum_i x_i A_i^* - RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (29)$$

Na qual, ambas as equações A_i^* e A_m são calculadas pela equação 28. Os termos A_i^* e A_m são escritos como parâmetros da equação de estado. Como em Huron e Vidal, o caso limitante da pressão infinita é utilizado. Isso simplifica a equação para A_i^* e A_m . A equação 29 se torna:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{\Lambda} A_m^E(p = \infty) \quad (30)$$

Na qual, Λ depende da equação de estado. A equação 30 é completamente análoga a regra de mistura de Huron-Vidal para a energia livre de Gibbs de excesso a pressão infinita. A energia de Helmholtz de excesso pode ser aproximada a energia livre de Gibbs de excesso a baixas pressões para qualquer modelo de coeficiente líquido de atividade. Utilizando a energia de Helmholtz se permite que outra regra de mistura para b que não seja a regra de mistura linear. Regra de mistura b é derivada na seqüência. O segundo coeficiente de Virial deve depender quadraticamente da fração molar:

$$B(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (31)$$

Com

$$B_{ij} = \frac{(B_{ii} + B_{jj})}{2} (1 - k_{ij}) \quad (32)$$

A relação entre a equação de estado a baixa pressão e o segundo coeficiente de Virial é:

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (33)$$

$$B_{ii} = b_i - \frac{a_i}{RT} \quad (34)$$

Wong e Sandler descobriram que a regra de mistura satisfazia a equação 29 utilizando as equações 33 e 34:

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}}{1 - \frac{A_m^E(p = \infty)}{\Lambda RT} - \sum_i x_i B_{ij}} \quad (35)$$

A energia de Helmholtz é quase independente da pressão. E pode ser aproximada a energia de Gibbs a baixas pressões. A diferença entre as duas funções é corrigida ajustando k_{ij} até a energia de Gibbs de excesso da equação de estado é igual a energia de Gibbs de excesso fornecida pelo coeficiente de atividade. Essa regra de mistura prediz o ELV para misturas polares em altas pressões. UNIFAC ou outro modelo de coeficiente de atividade e com parâmetros que são retirados da literatura. A solubilidade gasosa não é prevista, elas devem ser obtidas a partir de regressão de dados experimentais. Diferentemente de outras regras de mistura de Huron-Vidal, a

regra de mistura de Wong e Sandler encontra um limite teórico a baixas pressões.

PSRK

Esse modelo utiliza a equação de estado de Redlich-Kwong-Soave. As regras de mistura são as regras preditivas de Holderbaum, ou método PSRK. Diversas funções alfas podem ser utilizadas na equação de estado do modelo PSRK para uma descrição mais acurada do comportamento do componente puro. O comportamento e o parâmetro do componente puro são descritos no padrão Redlich-Kwong-Soave e a função alfa Soave. O método PSRK é um outro exemplo da regra de mistura modificada de Huron-Vidal.

O método de propriedade PSRK é baseado no preditivo Soave-Redlich-Kwong, o qual é uma extensão da equação de estado de Redlich-Kwong-Soave. Além do fator acêntrico, pode-se utilizar até três parâmetros polares para um ajuste mais preciso da pressão de vapor dos componentes polares. As regras de mistura Holderbaum-Gmehling, ou método PSRK que prediz interação binária a qualquer pressão. Utilizando UNIFAC o método PSRK é preditivo para alguma interação que pode ser predita a baixa pressão. A tabela de parâmetros de interação de UNIFAC tem sido estendida para gases, pelo método PSRK.

TIPOS DE MISTURAS

Pode-se utilizar as propriedades dos métodos de misturas para componentes polares e não polares, em combinação com gases leves.

RANGE

Podem-se utilizar as propriedades do método PSRK até altas temperaturas e pressões. Espera-se resultados precisos a qualquer condição provida dos parâmetros de interação do UNIFAC que são disponíveis. Resultados também são menos acurados próximos ao ponto crítico.

REGRAS DE MISTURA DO PREDITIVO SOAVE-REDLICH-KWONG-GMEHLING

Essa regra de mistura publicada por Holderbaum e Gmehling (1991) utilizam a relação entre a energia de excesso de Helmholtz e a equação de estado. Elas não utilizam a relação entre as propriedades da equação de estado e a energia de gibbs de excesso, como na regra de mistura de Huron-Vidal. A expressão da pressão explícita para a equação de estado é substituída na equação termodinâmica:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad (28)$$

A energia de Helmholtz é obtida pela integração, A^E é obtida por:

$$A_m^E = A_m - \sum_i x_i A_i^* - RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (29)$$

Na qual, ambas as equações A_i^* e A_m são calculadas pela equação 26. Os termos A_i^* e A_m são escritos como parâmetros da equação de estado. A simplificação da fração da constante de empacotamento (V_m/b) é utilizada

$$\frac{V_i^{*,l}}{b_i} = \frac{V_m^l}{b}$$
(36)

Com b:

$$b = \sum_i x_i b_i$$
(10)

Portanto:

$$V_m^E(p = \infty) = 0$$

A regra de mistura é:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{\Lambda'} A_m^E(p)$$
(37)

No qual Λ' é levemente diferente de Λ da regra de mistura de Huron-Vidal:

$$\Lambda = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \left(\frac{\frac{V_m}{b} + \lambda_1}{\frac{V_m}{b} + \lambda_2} \right)$$
(38)

Em que λ_1 e λ_2 , dependem da equação de estado. Se a equação 37 é aplicada a infinita pressão, a fração de empacotamento vai para 1. A energia de Helmholtz de excesso é igual a energia de Gibbs de excesso. Um ponto

positivo para essa regra de mistura é ser capaz de utilizar os parâmetros de interação binários para modelos de coeficiente de atividade para qualquer pressão. Esses parâmetros tem sido otimizados para pressões menores. UNIFAC é escolhido pelo caráter preditivo. Ainda existem duas questões a se discutir, a primeira é que a fração de empacotamento não é igual a um, e a segunda é que as energias de excesso de Gibbs e Helmholtz não são iguais a baixas pressões no qual o parâmetro UNIFAC foi derivado. Fischer (1993) determinou que o ponto de ebulição, a fração de empacotamento para 80 diferentes tipos de líquidos de diferente natureza química era de 1,1. Adotando esse valor, a diferença entre a energia de Gibbs de excesso, e a energia de Helmholtz podem ser computadas como:

$$A_m^{E,l}(p) = G_m^{E,l}(p = 1atm) + \int_{1,1}^b p dV_m^l - \sum_i x_i \int_{V=1,1b}^{V=b} p dV_i^{*,l} \quad (39)$$

O resultado da regra de mistura para uma equação de estado cúbica. Mas a formulação original do UNIFAC fornece melhor performance para qualquer par binário com interação do UNIFAC. Interação gás-solvente não são disponíveis.

O modelo PSRK tem muito em comum com a regra de mistura de Huron-Vidal. A fração molar é dependente do segundo coeficiente do Virial e o volume de excesso é predito. Essas são as menores desvantagens.

MÉTODOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS PELO ASPEN PLUS™

Conforme citado no trabalho, o Aspen Plus™ utiliza modelos matemáticos como função objetivo, algoritmo e método de inicialização. A função objetivo seleciona a função objetivo para realizar a regressão do ELV. Para o algoritmo principal, Britt-Luecke e o rigoroso máximo-likelihood são

recomendados. Deming fornece uma solução aproximada, é recomendando como último recurso quando o Britt-Luecke não converge. Para o método de inicialização, o método Deming é recomendado (método padrão), o método dos mínimos quadrados modificado também pode ser utilizado.

A função objetivo padrão é a Máximo-likelihood, que é uma generalização do Método dos Mínimos Quadrados. Nos Mínimos Quadrados, as variáveis independentes assumem ser livres de erro. Erros no parâmetro independentes são minimizados com o ajuste de um ou mais parâmetros do modelo. Nos problemas reais as soluções não são tão simples dessa maneira. Por exemplo, em um experimento no qual se mede o equilíbrio de fases é governado pela equação:

$$\phi_i^y y_i P = \gamma_i x_i f_i^{*l} \quad (40)$$

T, P, x e y são todas as medidas reais que podem ser medidas com erros em todas as variáveis. Na função objetivo Máximo-likelihood, os erros em todas as variáveis são comparados. Para o exemplo do equilíbrio de fases, a função objetivo é:

$$Q = \sum_{n=1}^{NDG} w_n \sum_{i=1}^{NP} \left[\left(\frac{T_{ei} - T_{mi}}{\sigma_{T_i}} \right)^2 + \left(\frac{P_{ei} - P_{mi}}{\sigma_{P_i}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left(\frac{x_{ei,j} - x_{mi,j}}{\sigma_{x_{i,j}}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left(\frac{y_{ei,j} - y_{mi,j}}{\sigma_{y_{i,j}}} \right)^2 \right] \quad (41)$$

No qual:

Q é a função objetivo para ser minimizada pela regressão de dados.

NDG é o número de dados do grupo no caso da regressão.

w_n é o peso dos dados do grupo n.

NP é o número de pontos nos dados do grupo n.

NC é o número de componentes presentes nos dados do grupo.

e é o dado estimado.

M é o dado medido.

σ É o desvio padrão do dado indicado