



LUCAS RENATO DE OLIVEIRA MOURÃO

**AVALIAÇÃO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA A
ESTIMATIVA DA MASSA ESPECÍFICA DE ÁCIDOS
GRAXOS EM FASE LÍQUIDA**

**LAVRAS – MG
2023**

LUCAS RENATO DE OLIVEIRA MOURÃO

**AVALIAÇÃO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA A ESTIMATIVA DA
MASSA ESPECÍFICA DE ÁCIDOS GRAXOS EM FASE LÍQUIDA**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Nathan Sombra Evangelista
Orientador

**LAVRAS – MG
2023**

LUCAS RENATO DE OLIVEIRA MOURÃO

**AVALIAÇÃO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA A ESTIMATIVA DA
MASSA ESPECÍFICA DE ÁCIDOS GRAXOS EM FASE LÍQUIDA
EVALUATION OF THERMODYNAMIC MODELS FOR ESTIMATING THE DEN-
SITY OF FATTY ACIDS IN LIQUID PHASE**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 04 de dezembro de 2023.

Prof. Dr. Nathan Sombra Evangelista – UFLA

Profa. Dra. Renata de Aquino Brito Lima Corrêa – UFLA

Prof. Dr. Gilson Campani Júnior – UFLA

Prof. Dr. Nathan Sombra Evangelista

Orientador

**LAVRAS – MG
2023**

*A Deus, em toda sua glória, a Nossa Senhora, em todos os seus títulos,
aos anjos e santos que me guiaram e a minha
família, que sempre me apoiou.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, pelo dom da vida, por toda força e saúde concedida a mim, por permitir que eu aprendesse e crescesse ao longo do curso, superando todas as dificuldades que surgiram. A Salve-Rainha, por toda força concedida, alicerce das minhas conquistas.

A meus pais Gladys e Carlos, alicerces primordiais da minha caminhada, os principais responsáveis pela formação do meu caráter, através de uma base sólida de valores e de conhecimento. Vocês me ensinaram a valorizar cada momento, lutar por cada conquista e agir sempre de forma ética e íntegra. Saibam que cada desafio vencido ao longo desse processo também foi uma vitória de vocês, por isso, meu muito obrigado por tudo!

Ao meu irmão, Samuel, sua esposa Renata e aos meus sobrinhos, Ana Beatriz e Henrique, cuja presença na minha vida me encheram de esperança em diversos momentos.

A meu bem, Beatriz, meu porto seguro diante de tantas inseguranças e incertezas, sempre me mostrando o lado bom das coisas. Seu apoio incondicional e seu incentivo foram fundamentais para meu desenvolvimento acadêmico, profissional e pessoal. Incontáveis vezes você me escutou e acalmou meu coração. Por isso, só tenho a te agradecer por toda sua paciência, compreensão e carinho ao longo desses anos. Te amo, para todo sempre.

A minha avó, Eunice, pelo amor, carinho e zelo em minha criação, por toda fé imposta em orações direcionadas a mim.

Aos meus padrinhos, Dione e Eudes, por todo apoio ao longo de toda a minha vida, grandes inspirações que levarei para a vida toda.

Aos demais familiares, cujos incentivos me fizeram chegar à conclusão do meu curso e começo de uma nova carreira.

Ao meu professor, Nathan. Muito obrigado por tudo, pela orientação, pela confiança, pelas aulas do curso e pelas conversas repletas de ensinamentos profissionais e acadêmicos. Você é uma grande inspiração para mim tanto como professor quanto pessoa.

Aos amigos da Universidade, que fizeram com que os dias fossem melhores. Vocês foram essenciais nos momentos apreensivos das semanas de provas, agradeço o companheirismo, a troca de experiências e o compartilhamento de conhecimento ao longo dessa experiência que, graças a vocês, foi única.

Aos meus colegas de trabalho da empresa Jeito Caseiro, que tornaram os dias de estágio mais leves e me motivaram a concluir este trabalho.

*O que dá o verdadeiro sentido ao encontro é a busca,
e é preciso andar muito para se alcançar o que está perto.*

José Saramago

RESUMO

O aumento da demanda de energia e o estudo dos impactos ambientais da matriz energética mundial tem incitado pesquisas por fontes alternativas, tais como o biodiesel, combustível renovável, biodegradável e com baixa emissão de gases poluentes. A simulação de uma planta industrial de produção deste combustível requer o conhecimento da densidade de ácidos graxos em fase líquida, pois valores dessa propriedade são requeridos para o dimensionamento de equipamentos de operações unitárias e o controle de processos envolvendo a transferência de calor e de massa. Embora a literatura possua dados experimentais, estes não suprem toda a demanda industrial, visto que não abrangem todos os compostos nem todas as condições de temperatura e de pressão. Ademais, destaca-se a dificuldade de obtenção de dados para ácidos graxos em sua forma pura, dado que ensaios experimentais demandam tempo, além de envolverem um significativo custo atrelado à aquisição do equipamento de medição. Para contornar este problema, uma alternativa é a aplicação de equações termodinâmicas para estimar esses dados com um certo nível de exatidão. Assim, este trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho de correlações empíricas e de equações de estado cúbicas no cálculo da densidade de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais. Foram avaliadas as correlações de Yaws (2003) e a DIPPR105 (AiCHE, 2023), as equações tradicionais de van der Waals (1873), Redlich-Kwong (1949), Soave-Redlich-Kwong (1972) e Peng-Robinson (1976), além de 9 modificações das duas últimas baseadas no conceito de translação de volumes. Para testar os modelos, foi desenvolvido um banco de dados contendo 651 valores experimentais de densidade na pressão atmosférica para 21 ácidos graxos, extraídos a partir da ferramenta ThermoData presente no *software* ASPEN PLUS® e 329 dados a altas pressões (até 250 bar), abrangendo 7 ácidos graxos, obtidos através do banco de dados *ThermoLit* do *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Os modelos foram avaliados por meio de comparações estatísticas entre os dados experimentais e os estimados, através de três parâmetros: desvios relativos (DR%), desvios relativos absolutos (DRA%) e média dos desvios relativos absolutos (DRMA%) para cada modelo. A princípio, estimou-se os parâmetros das correlações empíricas de DIPPR105 e Yaws (2003) para cada ácido graxo presente nos bancos de dados. A partir dessa estimativa, calculou-se o valor de densidade em fase líquida em amplas faixas de temperatura e pressão e o erro relativo associado. De um modo geral, foram retornados desvios médios baixos, na faixa de 0,682% para DIPPR105 e 0,568% para Yaws, quando avaliado dados a pressão atmosférica. Em concomitância, ao aplicar as equações aos dados sob altas pressões, DIPPR105 alcançou um erro de 0,789%, enquanto Yaws (2003) foi de 0,756%, o que torna possível a aplicação destas correlações em intervalos extensos. Outrossim, os resultados apontaram a viabilidade da aplicação do conceito de translação de volume, uma vez que as equações transladadas ofertaram melhorias consideráveis em comparação às equações cúbicas tradicionais. Como por exemplo, para a equação original de Peng-Robinson (1976), o desvio relativo médio encontrado foi de 12,81%, enquanto a aplicação da modificação proposta por Ungerer-Batut (1997) retornou um erro médio de 5,16%. Do mesmo modo, a equação de Soave-Redlich-Kwong (1972), cujo desvio relativo médio foi de 22,14%, foi superada pela modificação proposta por Pénélox-Rauzy-Fréze (1982) que produziu um erro médio de 4,92%. Além disso, observou-se que para o banco de dados a altas pressões, os desvios foram, em sua maioria, menores do que os dados a pressão atmosférica, o que viabiliza a utilização destas equações para dados em amplas faixas de temperatura e pressão. Para este banco de dados, a equação de Ungerer-Batut (1997) apresentou o menor desvio médio, na ordem de 3,34%.

Palavras-chave: Propriedades termodinâmicas. Correlações Empíricas. Equações Cúbicas de Estado. Translação de Volumes.

ABSTRACT

The increase in energy demand and the study of the environmental impacts of the world's energy matrix have prompted research into alternative sources, such as biodiesel, a renewable, biodegradable fuel with low emissions of polluting gases. The simulation of an industrial plant for the production of this fuel requires knowledge of the density of fatty acids in the liquid phase, as values of this property are required for the dimensioning of unit operations equipment and the control of processes involving heat and mass transfer. Although experimental data is available in the literature, it does not meet all industrial demands, as it does not cover all compounds or all temperature and pressure conditions. Furthermore, it is difficult to obtain data for fatty acids in their pure form, as experimental tests are time-consuming and involve a significant cost associated with acquiring the measuring equipment. To overcome this problem, an alternative is to apply thermodynamic equations to estimate these data with a certain level of accuracy. The aim of this study was to evaluate the performance of empirical correlations and cubic equations of state in calculating the density of fatty acids present in vegetable oils. Therefore, it was evaluated the Yaws (2003) and DIPPR105 (AIChE, 2023) correlations, the traditional van der Waals (1873), Redlich-Kwong (1949), Soave-Redlich-Kwong (1972) and Peng-Robinson (1976) equations, as well as 9 modifications of the latter two based on the concept of volume translation. To test the models, a database was developed containing 651 experimental density values at atmospheric pressure for 21 fatty acids, extracted from the ThermoData tool in the ASPEN PLUS© software, and 329 data at high pressures (up to 250 bar), covering 7 fatty acids, obtained from the ThermoLit database of the National Institute of Standards and Technology (NIST). The models were evaluated by means of statistical comparisons between the experimental and estimated data, using three parameters: relative deviations (RD%), absolute relative deviations (ARD%) and average of the absolute relative deviations (ARD%) for each model. First, the parameters of the empirical correlations of DIPPR105 and Yaws (2003) were estimated for each fatty acid in the databases. From this estimate, the liquid phase density value was calculated over a wide range of temperatures and pressures and the associated relative error. In general, low average deviations were returned, in the range of 0.682% for DIPPR105 and 0.568% for Yaws, when evaluating data at atmospheric pressure. At the same time, when applying the equations to data under high pressures, DIPPR105 achieved an error of 0.789%, while Yaws (2003) was 0.756%, which makes it possible to apply these correlations over long intervals. Furthermore, the results showed that it is feasible to apply the concept of volume translation, since the translated equations offered considerable improvements compared to the traditional cubic equations. For example, for the original Peng-Robinson (1976) equation, the average relative deviation found was 12.81%, while applying the modification proposed by Ungerer-Batut (1997) returned an average error of 5.16%. Similarly, the Soave-Redlich-Kwong (1972) equation, whose average relative deviation was 22.14%, was surpassed by the modification proposed by Pénéloux-Rauzy-Fréze (1982), which produced an average error of 4.92%. In addition, it was observed that for the database at high pressures, the deviations were mostly smaller than for the data at atmospheric pressure, which makes it feasible to use these equations for data over wide temperature and pressure ranges. For this database, the Ungerer-Batut (1997) equation showed the smallest average deviation, in the order of 3.34%.

Keywords: Thermodynamic properties. Group Contribution Concept. Principle of Corresponding States. Antoine parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Reação de Transesterificação para obtenção do biodiesel.....	17
Figura 2.2 – Reação de Esterificação Direta.	18
Figura 2.3 – Exemplos de ácidos graxos de: (a) cadeia saturada; (b) cadeia insaturada.....	20
Figura 2.4 – Aplicações de alguns ácidos graxos.....	21
Figura 3.1 – Processo de coleta de dados experimentais no ASPEN Plus	43
Figura 3.2 – Banco de dados retornado pelo ASPEN.....	44
Figura 3.3 – Interface do site do NIST e acesso ao ThermoLit.....	45
Figura 3.4 – Obtenção de artigos para construção da base de dados de densidade.....	46
Figura 3.5 – Lista apresentada pelo NIST após a busca do composto de interesse.....	47
Figura 3.6 – Esquema para solução de uma EDE cúbica.	50
Figura 3.7 – Esquema para solução por meio do método de Newton-Raphson.....	52
Figura 3.8 – Esquema de redução e solução da equação quadrática.	53
Figura 4.1 – Dados experimentais (pontos) e superfícies ($\rho=f(T,P)$) calculadas para o ácido octanoico, de acordo com os modelos: (a) Ungerer-Batut (1997); (b) Shi-Li-Pang (2018).....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Parâmetros a_1, a_2, a_3 em m^3/mol para aplicação das equações cúbicas de estado de SRK e PR.....	42
Tabela 2.2 – Parâmetros b_1, b_2, b_3 em m^3/mol para aplicação das equações cúbicas de estado de SRK e PR.....	36
Tabela 2.3 – Parâmetros d_1, d_2, d_3 em m^3/mol para aplicação das equações cúbicas de estado de SRK e PR	36
Tabela 2.4 – Valores dos parâmetros em função da EDE tradicional.	41
Tabela 2.5 – Valores dos coeficientes S_k com base na EDE escolhida.....	41
Tabela 3.1 – Ácidos graxos e suas respectivas propriedades de interesse	42
Tabela 3.2 – Acrônimo dos ácidos graxos e número de dados e referências encontradas no ASPEN Plus.....	44
Tabela 3.3 – Acrônimo dos ácidos graxos e número de dados e referências encontradas no ThermoLit do NIST.	47
Tabela 4.1 – Parâmetros estimados para a equação DIPPR105.	55
Tabela 4.2 – DRMA% calculados para a estimativa de densidade com DIPPR105.	56
Tabela 4.3 – DRMA% calculados para a estimativa de densidade com DIPPR105 para o banco de dados sob altas pressões.....	57
Tabela 4.4 – Parâmetros estimados para a equação Yaws (2003).....	57
Tabela 4.5 – DRMA% calculados para a estimativa de densidade com Yaws (2003).....	58
Tabela 4.6 – Comparação dos desvios entre a estimativa dos parâmetros e dados disponíveis na literatura para a equação de Yaws (2003).	59
Tabela 4.7 – Parâmetros estimados para o ácido hexadecanoico.	60
Tabela 4.8 – DRMA% calculados para a estimativa de densidade com Yaws (2003) para o banco de dados sob altas pressões.	61
Tabela 4.9 – DR%, DRA% e DRMA% para as equações de estado cúbicas tradicionais para os dados sob pressão atmosférica.....	61
Tabela 4.10 – DR%, DRA% e DRMA% para as equações de estado cúbicas tradicionais para os dados sob altas pressões.....	63
Tabela 4.11 – DRA% para modelos baseados na translação de volume para o banco de dados a pressão atmosférica.....	64
Tabela 4.12 – DRMA% para modelos baseados na translação de volume para o banco de dados sob altas pressões.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$A_{DIPPR}, B_{DIPPR}, C_{DIPPR}, D_{DIPPR}$ – Parâmetros de equação de DIPPR105

a, b, α, m – Parâmetros das equações de estado cúbicas

AG_1, AG_2, β – Parâmetros de modificação de Ahlers-Gmehling (2001)

A_{Yaws}, B_{Yaws}, n – Parâmetros da correlação de Yaws (2003)

$a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3, d_1, d_2, d_3, PL_1, PL_2, PL_3$ – Parâmetros da modificação de Pellegrini-Moioli-Gamba-Ceragioli (2012)

AG – Ácido Graxo

c – Fator de correção aplicado devido a translação de volume

$C, D, E, A^*, B^*, a, a_c, b_c, \Omega_a, \Omega_b, S, S_0, S_1, S_2, u, w$ – Parâmetros da equação cúbica generalizada

DR – Desvio relativo

DRA – Desvio relativo absoluto

DRMA – Desvio relativo médio absoluto

EdEC – Equação de Estado cúbica

LD_1, LD_2, f – Parâmetros de modificação de Lin-Duan (2005)

NM_1, NM_2 – Parâmetros de modificação de Nazarzadeh-Moshfeghian (2013)

k – indicador de composto ou grupo funcional

m – Massa

MM – Massa molar

MAG – Modelo de Ahlers-Gmehling (2001)

MDIPPR105 – Modelo de DIPPR105

MFV – Modelo de Forero-Velásquez (2016)

MLD – Modelo de Lin-Duan (2005)

MNM – Modelo de Nazarzadeh-Moshfeghian (2013)

MPMGC – Modelo de Pellegrini-Moioli-Gamba-Ceragioli (2012)

MPR – Modelo de Peng-Robinson (1976)

MPRF – Modelo de Pénélox-Rauzy-Fréze (1982)

MRK – Modelo de Redlich-Kwong (1949)

MSLP – Modelo de Shi-Li-Pang (2018)

MSRK – Modelo de Soave-Redlich-Kwong (1972)

MUG – Modelo de Ungerer-Batut (1997)

MvdW – Modelo de van der Waals (1873)

MY – Modelo de Yaws (2003)

N_{Dados} – Número de dados

N_{Ref} – Número de referências

NIST – National Institute of Standards and Technology

P – Pressão

P_c – Pressão crítica

P_{vap} – Pressão de vapor

R – Constante dos gases ideais

$SH_1, SH_2, SH_3, SH_4, SH_5$ – Parâmetros da modificação de Shi-Li-Pang (2018)

T – Temperatura

T_b – Temperatura no ponto normal de ebulição

T_{br} – Temperatura no ponto normal de ebulição reduzida

T_c – Temperatura crítica

T_r – Temperatura reduzida

V – Volume

V_{corr} – Volume corrigido pela translação de volume

V_m – Volume molar

VBA – Visual Basic for Applications

Z – Fator de compressibilidade

Z_c – Fator de compressibilidade crítico

Z_{RA} – Fator de compressibilidade de Rackett

ω – Fator acêntrico de Pitzer

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Justificativa	14
1.2	Escopo do Trabalho	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1	Biodiesel	17
2.2	Ácidos Graxos	20
2.3	Massa específica	21
2.4	Estimativa de Propriedades.....	22
2.5	Correlações Empíricas	23
2.6	Equações de estado cúbicas tradicionais	24
2.6.1	Equação de van der Waals (vdW)	25
2.6.2	Equação de Redlich-Kwong (RK)	26
2.6.3	Equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK).....	27
2.6.4	Equação de Peng-Robinson (PR).....	28
2.7	Conceito de translação de volumes aplicado a Equações de Estado Cúbicas	29
2.7.1	Equação de Pénéoux-Rauzy-Fréze (PRF)	31
2.7.2	Equação de Ungerer-Batut (UB).....	32
2.7.3	Equação de Ahlers-Gmehling (AG)	32
2.7.4	Equação de Lin-Duan (LD)	33
2.7.5	Equação de Pellegrini-Moioli-Gamba-Ceragioli (PMGC).....	34
2.7.6	Equação de Nazarzadeh-Moshfeghian (NM)	37
2.7.7	Equação de Forero-Velásquez (FV)	38
2.7.8	Equação de Shi-Li-Pang (SLP).....	38
2.8	Generalização da equação de estado cúbica	40
3	METODOLOGIA.....	42
3.1	Desenvolvimento do banco de dados	42
3.1.1	Banco de dados a pressão atmosférica.....	42
3.1.2	Banco de dados sob altas pressões.....	42

3.2	Regressão de parâmetros das correlações empíricas	47
3.3	Aplicação das equações de estado cúbicas	48
3.4	Método algébrica de Cardano-Tartaglia	49
3.5	Método numérico de Newton-Raphson	51
3.6	Redução da equação cúbica e aplicação de Bhaskara para equação quadrática	533
3.7	Análise estatística dos modelos	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1	Regressão dos parâmetros para correlações DIPPR105 e Yaws	55
4.2	Análise de equações cúbicas tradicionais para estimativa da densidade	61
4.3	Avaliação da translação de volume nas equações cúbicas tradicionais	64
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

A base da matriz energética mundial é constituída, em sua maioria, por fontes não renováveis, derivadas de combustíveis fósseis, tais como o petróleo, o gás natural e o carvão mineral. Estas fontes são finitas e produzem diversos impactos ambientais, dentre eles o aquecimento global e o efeito estufa. De acordo com o relatório *Renewables Global Status Report (GSR)* de 2022 da *Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21)*, o mundo experimentou os impactos de uma crise energética e econômica severa. A recuperação econômica, em um cenário pós-pandemia, acarretou aumento na demanda total de energia e com isso, o uso exacerbado de combustíveis fósseis para suprir as necessidades energéticas. Ademais, perante a guerra entre Rússia e Ucrânia, presenciou-se uma inflação nos preços de energia, os maiores níveis desde 2008, o que impactou todos os setores consumidores de energia. O aumento dos preços de energia teve fortes impactos inflacionários, dentre eles pobreza, cortes em produção por parte de fábricas e a desaceleração do crescimento econômico em diversos setores.

Por outro lado, houve um progresso significativo em relação às fontes renováveis de energia, estas cujo objetivo é a diversificação da matriz energética mundial e, principalmente, a minimização dos impactos ambientais causados pelas fontes convencionais, dependentes de combustíveis fósseis. Segundo a *International Energy Agency (IEA)*, o ano de 2022 representou uma implantação acelerada de energias renováveis em diversos setores da economia, uma vez que estas são confiáveis, estáveis e mais acessíveis. Durante os anos de 2010 a 2020, houve um crescimento anual de 4,7% no atendimento de demandas energéticas por fontes renováveis de energia. Para mais, como resposta à inflação e aos custos elevados de energia, foram implementados dois pacotes de políticas governamentais como investimento global em energias renováveis: *REPowerEU* na Europa e *Inflation Reduction Act (IRA)*, nos Estados Unidos.

Diante do cenário exposto, o estudo das fontes alternativas de energia se faz extremamente necessário e uma dessas novas modalidades que tem ganhado cada vez mais importância é o biodiesel, que, de acordo com estudos, pode refletir uma redução de até 70% na emissão de poluentes atmosféricos gasosos responsáveis pelo aquecimento global (EMBRAPA, 2015).

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de gorduras animais e de uma série de plantas oleaginosas, como palma, babaçu, soja, girassol, mamona, amendoim, dendê e algodão (QUINTELLA et al., 2009). Ele é formado por ésteres de alquila (metila, etila ou propila) de ácidos graxos (carboxílicos) de cadeia longa e apresenta propriedades físico-químicas

semelhantes ao diesel, o que possibilita sua aplicação direta em motores de combustão interna de ignição por compressão sem gastos extras de manutenção ou maiores modificações mecânicas (SHARMA et al., 2008).

As rotas mais convencionais de produção do biodiesel são a transesterificação de triacilgliceróis e a esterificação de ácidos graxos livres presentes nos óleos vegetais. Nesta última, os ácidos graxos são submetidos à uma reação direta com um álcool de cadeia curta, geralmente o metanol, na presença de um catalisador, sendo o hidróxido de sódio o mais utilizado (AGEI-TEC, 2021). Para viabilizar os processos de produção do biodiesel em larga escala, é fundamental a realização de simulações computacionais que permitem realizar avaliações prévias de transformações físicas e químicas que irão ocorrer nos equipamentos existentes dentro da cadeia produtiva. Durante as simulações, é de extrema importância o uso de valores confiáveis para as propriedades termodinâmicas das substâncias envolvidas na cadeia produtiva, a exemplo dos ácidos graxos, que além de serem insumos para reações de esterificação, estão presentes nos óleos vegetais usados em transesterificações.

A propriedade termodinâmica estudada neste trabalho foi a massa específica (ou densidade), que possui grande relevância no controle de processos químicos. Valores de densidade em diferentes condições de pressão e de temperatura são necessários para realizar a conversão de vazões volumétricas, comumente medidas industrialmente, em vazões mássicas ou molares, que são as mais utilizadas em simuladores de processos. Assim, sem valores de densidade, não se pode dimensionar equipamentos como reatores químicos, bombas, trocadores de calor etc.

Dados de densidade podem ser obtidos por meio de ensaios laboratoriais, porém, trata-se de um processo oneroso, devido à alta carga de dedicação temporal requerida, atrelada a limitações da faixa de execução de experimentos (controle de temperatura e pressão) e a alta incerteza de métodos mais simples como a picnometria. Por outro lado, a realização de experimentos com alta precisão, repetibilidade e reprodutibilidade é dependente da aquisição de equipamentos, como um densímetro de tubo oscilatório, cujo custo de compra é elevado. Para o caso de ácidos graxos, a obtenção experimental desta propriedade é ainda mais difícil, devido à dificuldade em encontrar esses compostos em sua forma pura. Embora seja possível encontrar alguns dados experimentais em bancos de dados como o *National Institute of Standards and Technology* (NIST) e *Dortmund Data Bank* (DDB), eles são limitados por abrangerem faixas limitadas de temperatura e de pressão, além de englobarem uma pequena fração dos ácidos graxos de interesse industrial. Sendo assim, para fins de simulação, é fundamental a aplicação de modelos termodinâmicos para estimar a densidade de ácidos graxos.

Há diversos modelos termodinâmicos capazes de estimar a massa específica de substâncias puras com um nível de exatidão aceitável para fins de Engenharia. Dentre eles, pode-se mencionar as correlações e as equações de estado cúbicas. A vantagem das correlações é que elas geram valores de densidade com alto nível de exatidão, embora suas aplicações sejam limitadas por envolverem parâmetros específicos para cada substância. Já as equações cúbicas, embora geralmente produzam estimativas menos confiáveis do que as correlações, oferecem ótima solução de compromisso entre simplicidade, rapidez de cálculo e robustez.

1.2 Escopo do Trabalho

Diante do exposto, este trabalho teve por objetivo avaliar a estimativa de densidade de ácidos graxos em diferentes condições de temperatura e pressão. Para tal, foram selecionadas correlações implementadas em *softwares* comerciais, como as propostas por Yaws (2003) e DIPPR105 (AIChE, 2023; DDBST, 2018) além de equações de estado cúbicas consolidadas na literatura, a saber: van der Waals (1873) (vdW), Redlich-Kwong (1949) (RK), Soave-Redlich-Kwong (1972) (SRK), Peng-Robinson (1976) (PR), Pénélox-Rauzy-Fréze (1982) (PRF), Ungerer-Batut (1997) (UB), Ahlers-Gmehling (2001) (AG), Lin-Duan (2005) (LD), Pellegrini-Moioli-Gamba-Ceragioli (2013) (PMGC), Nazarzadeh-Moshfeghian (2013) (NM), Forero-Velásquez (2016) (FV) e Shi-Li-Pang (2018) (SLP).

A avaliação dos modelos foi realizada comparando-se os dados de densidade estimados por eles com valores experimentais extraídos da literatura. Assim, foi desenvolvido um banco de dados contendo 651 valores experimentais de densidade na pressão atmosférica para 22 ácidos graxos diferentes e 329 dados a altas pressões (até 250 bar), abrangendo um total de 7 ácidos graxos registrados. A comparação entre os dados experimentais e modelados foi feita com base nos seguintes parâmetros estatísticos: Desvio Relativo (%DR), Desvio Relativo Absoluto (%DRA) e Desvio Relativo Médio Absoluto (%DRMA).

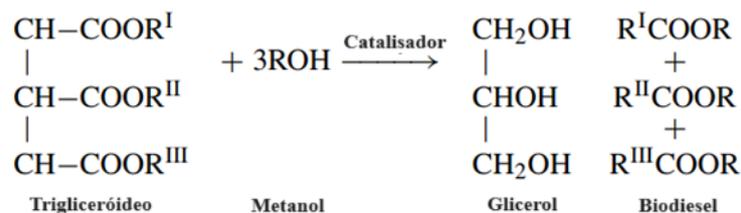
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biodiesel

Em um cenário de preocupação crescente com as mudanças climáticas e a escassez de recursos não renováveis, o biodiesel vem ganhando destaque mundial nas últimas décadas (LUQUE et al., 2008). A partir da implementação de políticas de incentivo à produção e uso de biodiesel em diversos países, acarretou-se o crescimento significativo desse mercado, uma vez que o biodiesel se mostra como uma alternativa ambientalmente responsável e economicamente viável para a demanda de energia da sociedade moderna. Com o contínuo desenvolvimento tecnológico e a conscientização sobre a importância da sustentabilidade, o biodiesel possui potencial para desempenhar um papel fundamental na transição para uma matriz energética mais limpa e sustentável (CARRARETTO et al., 2004).

A rota mais tradicional para a produção de biodiesel é a reação de transesterificação entre uma fonte de triglicerídeo (ex.: óleo vegetal ou gordura animal) com um álcool de cadeia curta (ex.: o metanol ou o etanol) na presença de um catalisador (ex.: NaOH ou KOH). Essa reação é ilustrada na Figura 2.1.

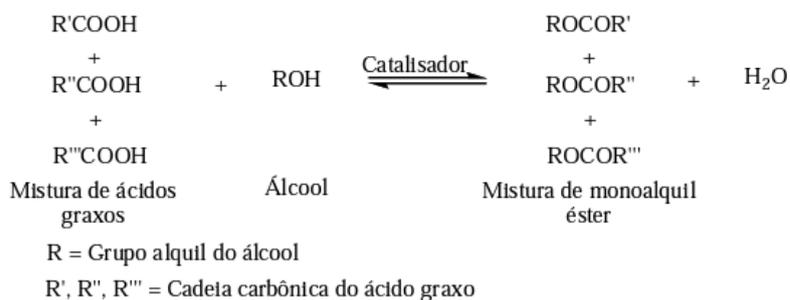
Figura 2.1 – Reação de Transesterificação para obtenção do biodiesel.



Fonte: Balat (2007).

Uma rota alternativa à reação anterior é a esterificação direta entre ácidos graxos livres (AGLs) e um álcool de cadeia curta (MeOH ou EtOH), havendo a substituição de uma hidroxila (-OH) do ácido por um radical alcoxíla (-OR) do álcool com a eliminação de água. Este processo é muito utilizado para obter ésteres de interesse comercial, tais como solventes, polímeros e surfactantes, também muito difundido nas indústrias farmacêuticas e de perfumarias (SILVA et al., 2010). Esta rota é exposta na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Reação de Esterificação Direta.



Fonte: Brito (2008).

A transesterificação e a esterificação são reações químicas fundamentais para a síntese de substâncias amplamente utilizadas na indústria química e em processos biológicos; no entanto, elas diferem em termos de mecanismo e aplicação. A simplicidade da esterificação é uma das principais vantagens, pois requer menos etapas e reagentes, sendo ideal para a produção de ésteres simples em laboratórios e em algumas aplicações industriais.

Por outro lado, embora possa ser mais complexa, a transesterificação é particularmente valiosa na produção de biodiesel, pois permite a conversão de óleos vegetais e gorduras animais em ésteres de maneira eficiente. Ademais, trata-se de um processo altamente versátil, podendo ser usada com várias fontes de matérias-primas.

Entretanto, a transesterificação pode ser mais sensível às condições de reação e muitas vezes requer o uso de catalisadores, como hidróxidos ou álcoois alcalinos, tornando o processo potencialmente mais complexo e dispendioso em comparação com a esterificação direta.

A busca pela diversificação da matriz energética mundial, através do uso de alternativas mais sustentáveis é um tema que tem ganhado destaque nas últimas décadas, especialmente no setor de transportes e energia. Nesse contexto, a comparação entre o biodiesel e o diesel tradicional se torna fundamental, uma vez que ambos são amplamente utilizados como combustíveis, mas possuem características distintas em termos de impacto ambiental, disponibilidade e desempenho.

O biodiesel é um combustível renovável e sustentável, produzido a partir de fontes oleaginosas como soja, canola, milho e dendê, as quais podem ser cultivadas e colhidas de forma sustentável, reduzindo a dependência de fontes não renováveis e impulsionando o setor da agricultura em diversas regiões. Além disso, o biodiesel é biodegradável e, portanto, menos prejudicial ao meio ambiente em caso de derramamento ou de vazamento. Aliado a isso, a queima deste combustível libera menos dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera em comparação com o diesel convencional, contribuindo para a redução do aquecimento global. Com base no trabalho

de Nogueira (2011), o biodiesel produzido a partir de óleo de soja apresenta emissões líquidas de 955 g de CO₂ por litro de biodiesel, considerando os gases emitidos em todo o ciclo de vida. Isto inclui etapas como produção, distribuição, queima e a reabsorção parcial de créditos de carbono em fases de plantio de matérias-primas deste biocombustível, em que o carbono é neutralizar ao afixar-se na biomassa da planta na fase de crescimento das árvores (GAZZONI, 2014).

Em compensação, o cultivo de matérias-primas para produção de biodiesel requer o uso de grandes porções de terras agrícolas, o que pode competir com a produção de alimentos, levantando questionamentos acerca da segurança alimentar. Não somente isso, este cultivo exige quantias significativas de água, contribuindo para a escassez hídrica em algumas áreas. Tecnicamente, o biodiesel tende a ser menos eficiente do que o diesel tradicional, ou seja, há a necessidade de uma quantidade maior deste biocombustível para atender uma mesma demanda. Isto pois a qualidade e a disponibilidade do biodiesel podem variar significativamente dependendo da fonte da matéria-prima e do processo de produção, o que pode afetar a consistência do produto. Ambientalmente, embora o biodiesel reduza as emissões de gases de efeito estufa, este pode emitir quantidades ligeiramente maiores de poluentes locais, como óxidos de nitrogênio (NO_x).

Por sua vez, o diesel tem uma densidade energética superior ao biodiesel, o que significa uma maior eficiência em operações de motores convencionais. Além disso, este combustível já possui infraestrutura para produção, distribuição e abastecimento bem estabelecida em muitas regiões do mundo.

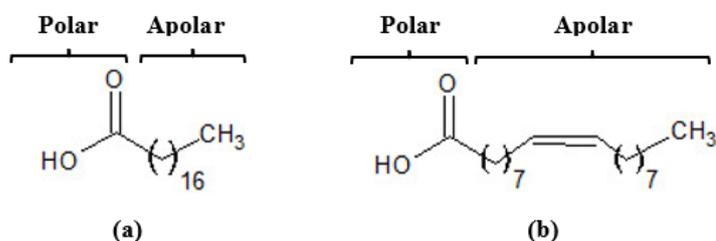
Todavia, o diesel tradicional é uma fonte não renovável de energia, derivado do petróleo, e está sujeito à flutuação de preços e disponibilidade. Além disso, é uma das principais fontes de emissões de CO₂ e outros gases de efeito estufa, com um fator de emissão médio de 3,2 kg de CO₂ por litro de diesel, atrelado à queima na combustão e a produção e distribuição deste combustível (CARVALHO, 2011). Além de contribuir para as mudanças climáticas, o diesel emite poluentes do ar, como partículas finas e óxidos de nitrogênio, que podem ter impactos negativos na saúde humana.

Em resumo, a escolha entre biodiesel e diesel depende de diversos fatores ambientais, econômicos e de disponibilidade. A transição para fontes de energia mais sustentáveis, como o biodiesel, pode desempenhar um papel importante na redução das emissões de carbono e na promoção de um futuro mais limpo e sustentável.

2.2 Ácidos Graxos

Os ácidos graxos são componentes fundamentais dos lipídios e desempenham um papel essencial em vários processos biológicos e industriais. Quimicamente, esses compostos são ácidos carboxílicos alifáticos cujas cadeias podem ser fracionadas em uma região de característica apolar (porção hidrocarbonada) e uma pequena parte polar (grupo funcional ácido carboxílico), tal qual ilustrado na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Exemplos de ácidos graxos de: (a) cadeia saturada; (b) cadeia insaturada.



Fonte: Do autor (2023).

Com relação às suas estruturas, os ácidos graxos podem ser divididos em: ácidos graxos voláteis (com 1 a 5 carbonos), ácidos graxos (6 a 24 carbonos), ácidos graxos de cadeia longa (25 a 40 carbonos) e ácidos graxos de cadeia muito longa (com mais de 40 carbonos). Outros-sim, podem ser classificados em relação ao número de ligações duplas em sua estrutura, quando há a presença de uma ou mais ligações duplas são denominados insaturados e sem a existência de ligações duplas são considerados saturados.

A depender da cadeia carbônica oriunda da sua formação, os ácidos graxos possuem diversas formas e diferentes aplicações industriais. Por exemplo, conforme ilustrado na Figura 4, o ácido palmítico é muito utilizado em alimentos processados, tais como chocolates, biscoitos e produtos de panificação, pois oferece melhora na textura e no sabor do produto, bem como um aumento no tempo de prateleira. Ademais, cita-se o ácido esteárico que possui diversas aplicações nos setores de borracha, velas, lubrificantes e surfactantes. Além disso, tem-se o ácido linoleico, presente na indústria de tintas e de vernizes. Por sua vez, o ácido caproico possui aplicação na indústria de cosméticos, na produção de detergentes e de sabonetes. Já o ácido erúcico é usado para a fabricação de agentes tensoativos, lubrificantes de alta temperatura e materiais plásticos. Por fim, o ácido caprílico, que é utilizado na indústria de fertilizantes.

Figura 2.4 – Aplicações de alguns ácidos graxos.



Fonte: Do autor (2023).

Outra aplicação de particular interesse é o uso de ácidos graxos na produção de biodiesel. Como já foi mencionado, estes compostos estão presentes como constituintes de óleos vegetais, além de serem insumos diretos em reações de esterificação. A presença de ácidos graxos insaturados é especialmente vantajosa na obtenção do biodiesel, principalmente por causa da estrutura química desses compostos, as quais conferem ao biodiesel propriedades que tornam seu uso mais eficiente em motores diesel. As ligações duplas presentes nos ácidos graxos insaturados conferem maior fluidez e menor viscosidade ao biodiesel resultante, tornando-o mais adequado para ser utilizado em motores diesel.

2.3 Densidade

A massa específica, também conhecida como densidade, é uma propriedade fundamental da matéria que descreve a quantidade de massa contida em uma unidade de volume. A Equação (2.1) traz a definição matemática desta grandeza.

$$\rho = \frac{m}{V_t} \quad (2.1)$$

em que ρ é a densidade; m é a massa e V_t é o volume total ocupado pela substância. A unidade do Sistema Internacional para densidade é o quilograma por metro cúbico (kg/m^3).

A densidade também pode ser expressa pela razão entre a massa molar (MM) e o volume molar de uma substância (V), como mostrado na Equação 2.2. Esta relação é de particular importância para o presente trabalho, uma vez que as equações de estado cúbicas serão utilizadas para estimativas de volume molar.

$$\rho = \frac{MM}{V} \quad (2.2)$$

A nível industrial, a densidade é primordial para o dimensionamento de tubulações e equipamentos (ex.: tanques de armazenamento, reatores químicos etc.), pois é uma propriedade necessária para o cálculo das capacidades e dos volumes necessários para o transporte e armazenamento adequado de fluidos, além de garantir que os equipamentos suportem a carga esperada. Em adição, a densidade possui grande importância no controle de operações químicas industriais. É conhecendo-se o comportamento densidade-pressão-temperatura ($\rho - P - T$) que se pode realizar a conversão entre vazão volumétrica, comumente medida nas indústrias, para mássica, necessária para a realização de balanços de massa e energia nos equipamentos de produção.

Destaca-se também a importância desta propriedade no desenvolvimento e formulação de produtos. A partir de valores de densidade, é possível determinar a concentração de soluções, a proporção de misturas, e o volume ocupado por determinados reagentes e produtos. Isso é fundamental para a obtenção de formulações precisas, evitando desperdícios e garantindo a uniformidade das características dos produtos fabricados. Adicionalmente, a densidade é utilizada no controle de qualidade de processos, pois variações no seu valor podem indicar gradientes de composição do produto, presença de impurezas ou falhas no processo de fabricação. Neste sentido, faz-se o monitoramento ao longo de toda cadeia produtiva, de forma a detectar possíveis desvios e a realização de ações corretivas, a fim de garantir que os produtos estejam de acordo com os padrões de qualidade estabelecidos.

Por fim, destaca-se a relevância desta propriedade para a segurança operacional na indústria química. Em operações industriais que envolvem o manuseio de produtos químicos, conhecer a densidade é importante para o manuseio adequado dos materiais, evitando riscos de vazamentos, transbordamentos e acidentes.

2.4 Estimativa de Propriedades

O conhecimento de propriedades termodinâmicas é fundamental para a realização de simulações dos processos. Prioriza-se, sempre que possível, a utilização de dados experimentais das propriedades, porque seus valores são uma manifestação direta do comportamento intermolecular dos sistemas de interesse (POLING, 2001).

A realização de experimentos não é um processo trivial. De fato, a dificuldade na obtenção de dados experimentais é uma realidade enfrentada por diversos pesquisadores, sobretudo porque são necessários aparatos experimentais robustos, com alto custo de aquisição e manutenção, além de disponibilidade de tempo para realizar todas as medições. Do ponto de vista industrial, a variedade de condições operacionais existentes nas diferentes etapas do processo inviabiliza a realização de medições experimentais, o que torna factível a aplicação de modelos termodinâmicos para estimar as propriedades de interesse, a exemplo da densidade.

Ao longo dos anos, foram desenvolvidos diferentes modelos termodinâmicos capazes de estimar valores de densidade de compostos de interesse industrial, incluindo os ácidos graxos. Em síntese, os modelos são construídos a partir de equações que representam o comportamento da densidade em diferentes condições de temperatura e pressão. A predição do comportamento $\rho = f(T, P)$ traz vantagens significativas, principalmente a rapidez na obtenção desta propriedade para fins de simulação.

Em síntese, os modelos disponíveis na literatura podem ser classificados em três grandes grupos: teóricos, empíricos e semiempíricos. Os modelos teóricos têm equações que derivam diretamente de postulados ou leis da termodinâmica, sendo um exemplo clássico a equação dos gases ideais. Em contrapartida, os modelos empíricos são originados a partir da execução de experimentos. Por muitas vezes, a aplicação destes modelos, em muitos casos, é útil, porém devem ser utilizadas com cautela, prezando pela gama de condições em que se baseiam. Por fim, tem-se os modelos semiempíricos, caracterizados pela introdução de parâmetros advindos do empirismo em modelos teóricos, o que fornece maior robustez para as estimativas geradas. De modo geral, quanto maior a base teórica atrelada, mais confiável será esta correlação (POLING, 2001).

Neste trabalho, serão estudados modelos dos dois últimos tipos, os quais serão discutidos em detalhes nas próximas seções.

2.5 Correlações Empíricas

A correlação DIPPR 105, originalmente desenvolvida pelo *Design Institute for Physical Properties* (DIPPR), pode ser usada para estimar a densidade de líquidos puros em função da temperatura e na pressão atmosférica. Essa correlação é amplamente utilizada na indústria química, sendo sua forma matemática apresentada na Equação (2.3).

$$\rho = \frac{A_{DIPPR}}{B_{DIPPR} \left(1 + \left(1 - \frac{T}{C_{DIPPR}}\right)^{D_{DIPPR}}\right)} \quad (2.3)$$

em que T refere-se à temperatura, enquanto A_{DIPPR} , B_{DIPPR} , C_{DIPPR} e D_{DIPPR} são parâmetros específicos para cada substância.

A correlação empírica proposta por Yaws (2003), apresentada na Equação (2.4), também foi estudada neste trabalho:

$$\rho = A_{Yaws} \cdot B_{Yaws} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (2.4)$$

em que T_c denota temperatura crítica e A_{Yaws} , B_{Yaws} e n são parâmetros específicos para cada composto.

Por serem equações empíricas, as correlações anteriores são capazes de estimar valores de densidade com alto nível de exatidão; em outras palavras, os dados gerados por estas equações são muito próximos dos valores experimentais de densidade. Ressalta-se, porém, que seus parâmetros possuem faixas limitadas de temperatura para aplicação, as quais podem variar para as diferentes substâncias. No próximo capítulo, será apresentada a metodologia utilizada para regressir estes parâmetros para os ácidos graxos estudados neste trabalho. Posteriormente, no Capítulo 4, serão apresentados os limites de temperatura para cada correlação.

2.6 Equações de Estado Cúbicas Tradicionais

As equações de estado cúbicas são uma classe de funções matemáticas que relacionam as variáveis pressão (P), volume molar (V) e temperatura (T). Historicamente, elas têm sido de grande importância para a compreensão e modelagem do comportamento termodinâmico de substâncias em diferentes condições. Sem dúvidas, os avanços significativos nas Ciências e Engenharias foram conseguidos a partir do desenvolvimento destas equações. Por exemplo, na Química, elas são comumente usadas para prever propriedades como temperatura de ebulição e volume molar, permitindo a compreensão de fenômenos como transições de fase. Em Engenharia Química, as equações cúbicas são aplicadas em cálculos de equilíbrio químico e de fases, os quais são requeridos para o dimensionamento de equipamentos relevantes em processos industriais (ex.: reatores, destiladores etc.) Além disso, elas têm implicações diretas na exploração

de reservatórios de petróleo e gás, auxiliando na previsão de comportamentos de fluidos em condições extremas de pressão e temperatura.

Nas próximas seções, serão apresentadas as equações cúbicas estudadas neste trabalho.

2.6.1 Equação de van der Waals (vdW)

No século XIX, as leis de gases ideais estavam bem estabelecidas. No entanto experimentos apontavam que os gases reais apresentavam desvios significativos em relação ao comportamento ideal, sobretudo em condições de alta pressão e baixas temperaturas.

Em meados de 1873, van der Waals (vdW) propôs a primeira equação de estado cúbica que corrigia essas discrepâncias e aproximava o comportamento real dos gases, com resultados qualitativos satisfatórios para a previsão de dados do equilíbrio líquido-vapor (ELV). Sua equação considerava a existência de forças atrativas e volumes moleculares finitos nos gases, podendo ser expressa pela Equação (2.5).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.5)$$

em que P é a pressão; R é a constante dos gases ideais; T é a temperatura e V é o volume molar. Nesta equação, a e b são parâmetros relacionados às forças atrativas entre as moléculas e ao volume ocupado pelas moléculas, respectivamente. Estes parâmetros podem ser estimados a partir das coordenadas críticas de cada substância, conforme mostrado nas Equações (2.6) e (2.7):

$$a = 0,421875 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.6)$$

$$b = 0,125 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.7)$$

em que R é a constante dos gases ideais, P_c e T_c denotam temperatura crítica e pressão crítica, respectivamente.

Embora não seja amplamente utilizada em aplicações práticas de Engenharia, a equação de van der Waals é de grande relevância histórica, uma vez que foi a primeira equação de estado (EDE) suficientemente realista capaz de interpretar o comportamento PVT das substâncias puras e das misturas, originando valores calculados bem mais preciosos e realistas do que equação

dos gases ideais (EDE GI). Além disso, esta equação embasou o estudo e o desenvolvimento de outras equações cúbicas, proporcionando um avanço considerável no campo das EDE (TERRON, 2009).

2.6.2 Equação de Redlich-Kwong (RK)

A EdEC proposta por Redlich e Kwong (1949) foi a primeira a estimar propriedades termodinâmicas de gases e líquidos com alta confiabilidade, principalmente na região de transição líquido-vapor. Desenvolvida de forma independente, os autores buscavam uma equação capaz de descrever o comportamento de gases reais em condições próximas ao ponto de saturação, onde as aproximações das equações de estado anteriores eram menos confiáveis. Assim, desenvolveu-se uma equação para ser aplicada em misturas de gases e líquidos, abrangendo uma ampla faixa de temperaturas e pressões (REDLICH, KWONG; 1949).

O seu equacionamento é expresso pelas Equações (2.8) e (2.9):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(T)}{V(V+b)} \quad (2.8)$$

$$\alpha(T) = \frac{1}{T^{0,5}} \quad (2.9)$$

em que P é a pressão, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura e V é o volume molar. Os parâmetros a e b têm o mesmo significado físico da equação de van der Waals. Porém, conforme apresentado nas Equações (2.10) e (2.11), eles são obtidos por equações de cálculo diferentes:

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c} \quad (2.10)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.11)$$

em que: T_c é a temperatura crítica e P_c é a pressão crítica.

No trabalho original, os autores avaliaram esta equação para o cálculo do volume molar de diversos compostos (ex.: hidrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, metano, etileno e

isobutano) em diferentes condições de temperatura. Ao comparar com os dados experimentais, os autores alcançaram um desvio médio relativo de 9,9% (REDLICH; KWONG, 1949).

A equação de Redlich e Kwong (1949) foi a primeira equação cúbica capaz de representar o comportamento da fase líquida satisfatoriamente, o que, à época, sugeriu sua aplicação na resolução de problemas de equilíbrio líquido-vapor, especificamente para investigar a formação de azeótropos em sistemas complexos e a separação de misturas por destilação. Esta equação também foi utilizada na modelagem de Reservatórios de Petróleo e Gás, visando a estimativa do comportamento dos fluidos em reservatórios subterrâneos, auxiliando na otimização da produção e exploração (PEIXOTO, 2010).

2.6.3 Equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK)

No ano de 1972, Soave apresentou uma versão aprimorada da equação de Redlich e Kwong (1949). Comumente conhecida como a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK), sua formulação completa é exposta pelas Equações (2.12), (2.13) e (2.14).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(T_r, \omega)}{V(V+b)} \quad (2.12)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (2.13)$$

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (2.14)$$

em que P é a pressão, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura, V é o volume molar e $T_r = T/T_c$ é a temperatura reduzida. A variável ω é o fator acêntrico proposto por Pitzer: um parâmetro adicional característico de cada substância, o qual reflete quão esféricas são as estruturas das suas moléculas (PITZER, 1997). Os parâmetros a e b devem ser calculados conforme as Equações (2.15) e (2.16).

$$a = 0,4278 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c} \quad (2.15)$$

$$b = 0,0867 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.16)$$

em que T_c é a temperatura crítica e P_c é a pressão crítica.

A fim de comprovar a melhoria das modificações propostas em sua equação, Soave (1972) utilizou as equações de RK e SRK para estimar as pressões de vapor de vários

hidrocarbonetos (ex.: propano, isobutano, ciclopentano, tolueno, entre outros) e comparou os resultados com dados experimentais disponíveis na literatura. Os resultados apontaram que a equação RK gerou erros significativamente superiores aos produzidos pela equação proposta por Soave. Por exemplo, para o n-decano: a predição pela equação original resultou num desvio médio de 408%, enquanto a equação SRK retornou um erro de 1,0% (SOAVE, 1972).

É importante observar que esta melhoria tem relação com a equação proposta para o parâmetro α , a qual é expressa em termos da temperatura reduzida e do fator acêntrico. Todos os demais termos da equação permaneceram inalterados em relação à sua forma original.

2.6.4 Equação de Peng-Robinson (PR)

Peng e Robinson (1976) deram continuidade ao estudo proposto por Soave (1972), aprimorando o equacionamento por meio de uma abordagem mais sofisticada. Isto foi feito incluindo novos parâmetros para α (T_r , ω) e modificando o termo que considera as forças de interação moleculares. Com base na teoria do Grupo de Perturbação (*Perturbation Theory*), a qual considera a influência das forças atrativas e repulsivas entre as moléculas de um fluido. Essas forças são representadas por termos de perturbação adicionados à equação cúbica básica, tornando-a mais adequada para sistemas mais complexos, como misturas e líquidos com alto grau de polaridade.

Essas alterações viabilizaram que esse modelo fornecesse estimativas mais precisas para os volumes de líquidos, além de oferecer representações aprimoradas do equilíbrio líquido-vapor em diversas misturas (VALDERRAMA, 2003). A forma geral da Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson para um componente puro é a seguinte:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(T_r, \omega)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2.17)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (2.18)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (2.19)$$

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.20)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.21)$$

em que: P é a pressão, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura, V é o volume molar, T_r é a temperatura reduzida, T_c é a temperatura crítica e P_c é a pressão crítica.

Além do uso para estimativa de propriedades termodinâmicas, esta equação é muito utilizada na indústria de petróleo e gás, para projetar e otimizar equipamentos, tais como vasos separadores, torres de destilação e trocadores de calor. Não somente isso, na área de petroquímica, a equação é essencial para desenvolver novos fluidos industriais, como combustíveis, lubrificantes e solventes, em que a partir da definição do valor de uma propriedade, avalia-se a composição de uma mistura (NUNES, 2016; MATOS, 2017).

No estudo original, os autores destacam a usabilidade do modelo para prever dados de pressão de vapor de substâncias puros e dados de equilíbrio de misturas. Com a mesma simplicidade da equação proposta por Soave, a equação é capaz de estimar com exatidão o valor de entalpias e de densidades em fase gasosa e líquida, abarcando regiões operacionais frequentemente requeridas por áreas da engenharia (PENG; ROBINSON, 1976).

2.7 Conceito de translação de volume aplicado a Equações de Estado Cúbicas

Apesar dos avanços significativos na modelagem termodinâmica e das diversas aplicações industriais envolvendo equações de estado cúbicas, estas ainda possuem limitações e podem não se aplicar em certas situações. Por exemplo, em condições extremas, como altas pressões e temperaturas próximas ao ponto crítico, as estimativas geradas podem não ser satisfatórias. Ademais, elas não apresentam estimativas precisas em relação ao volume molar de líquidos. Assim, faz-se necessário utilizar abordagens termodinâmicas diferentes, tais como a translação de volume, uma técnica aplicada às equações de estado. Metodologia sugerida por Martin (1979) e difundida por Pénélox, Rauzy e Fréze (1982), consiste em aprimorar o volume calculado por EdEC tradicionais a partir de um fator de correção.

Este conceito é amplamente aplicado em aplicações de Engenharia. Por exemplo, na indústria de petróleo e gás, especificamente nas operações de produção e de transporte, em que as condições de temperatura e de pressão são variáveis. Em fases de projeto e operação de reatores químicos e de separadores, aplica-se equações cúbicas com translação de volume para determinar as condições ideais de reação e para prever o comportamento de misturas de reagentes e produtos. Por fim, pode-se citar o emprego deste conceito em análises de equilíbrio líquido-vapor de sistemas complexos, sobretudo para misturas multicomponentes.

De maneira geral, a técnica de translação de volumes consiste em corrigir as raízes retornadas pela equação cúbica da forma como está exposto na Equação (2.22).

$$V_{corr} = V_{EdEC} - c \quad (2.22)$$

em que: V_{corr} é o volume molar corrigido, V_{EdEC} é o volume molar calculado pela equação de estado cúbica tradicional e c é o fator de correção.

É importante destacar que a translação não irá gerar impactos significativos em dados de densidades da fase gasosa ou vapor. Isto porque o fator de correção atrelado à raiz de vapor é irrisório em comparação ao volume encontrado na equação cúbica e, assim, não irá alterar materialmente o resultado. No entanto, há uma melhora considerável ao se aplicar a translação de volume em dados de densidade em fase líquida (POLING, 2001).

Existem diversas formas de obtenção do parâmetro de translação de volumes. Por exemplo, uma abordagem obsoleta consiste na regressão dos valores de c com base em dados experimentais de densidade de substâncias puras, o que força a equação de estado a gerar melhoras estimativas para uma substância em específico (POLING, 2001). No entanto, para os fins deste trabalho, serão avaliadas equações propostas por diferentes autores para o cálculo do parâmetro “ c ”. Conforme será apresentado nas próximas seções, os autores destas equações buscaram equacionar o parâmetro de translação com outras propriedades características das substâncias, a exemplo das propriedades críticas e dos fatores acêntricos. A vantagem deste tipo de abordagem é que a aplicação da equação de estado se torna preditiva, isto é, sem a necessidade de regressão de parâmetros específicos para cada composto.

Nesse contexto, é válido ressaltar que Ferreira (2022) avaliou a predição de massa específica de ésteres graxos e de biodieseis em diferentes faixas de temperatura e pressão. Para isso, o autor utilizou as equações tradicionais de Soave, Redlich e Kwong (SRK) (1949; 1972) e Peng-Robinson (PR) (1976), concomitantemente com as correlações de translação de volume de Pénélox, Rauzy e Fréze (1982), Ungerer e Batut (1997), Lin e Duan (2005), Nazarzadeh e Moshfeghian (2013) e Forero e Velásquez (2016). Para os ésteres graxos avaliados à pressão ambiente, a correlação proposta por Lin e Duan (2005) à equação de Peng e Robinson (1976) apresentou os melhores resultados, com desvio relativo médio absoluto (DRMA%) de 3,00%. Já para ésteres em altas pressões, Peng e Robinson (1976) obteve menores desvios para todas as classes avaliadas (DRMA% de 4,99%). Já para os biodieseis, o modelo que apresentou as melhores predições à pressão atmosférica foi a EdEC de Peng e Robinson (1976) com translação por Nazarzadeh e Moshfeghian (2013), com DRMA% igual a 3,98%. Por fim, ao avaliar

os biodieseis a altas pressões, a correção de Forero e Velásquez (2016) aplicada na equação de Peng e Robinson (1976) alcançou os melhores resultados, com DRMA% na ordem de 4,16%.

2.7.1 Equação de Pénéroux-Rauzy-Fréze (PRF)

A correlação de Pénéroux, Rauzy e Fréze (1982) deve ser aplicada em conjunto com a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (1972). O objetivo destes autores foi melhorar os resultados da equação SRK para hidrocarbonetos de cadeia longa e/ou com altos valores de fator acêntrico (ω). Para o desenvolvimento da correlação, foram utilizados dados de densidade de líquidos saturados na temperatura reduzida (T_r) de 0,7.

De modo geral, o equacionamento proposto por Pénéroux, Rauzy e Fréze (1982) é expresso da seguinte forma:

$$c = 0,40769 \frac{RT_c}{P_c} (0,29441 - Z_{RA}) \quad (2.23)$$

em que c é o fator de correção, R é a constante dos gases ideais, T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica e Z_{RA} é o fator de compressibilidade de Rackett, calculado pela Equação (2.24), originalmente proposta por Spencer e Danner (1973):

$$Z_{RA} = 0,2908 - 0,099\omega + 0,04\omega \quad (2.24)$$

A partir disso, para n-alcenos com cadeias de até 10 carbonos, a estimativa desta correlação para a densidade em fase líquida obteve desvio médio de 0,14%, melhoria considerável quando comparado ao valor de 9,30% para a equação tradicional.

Ressalta-se que a Equação (2.23) depende apenas das propriedades dos componentes puros, como T_c , P_c e ω , sendo independente da condição de temperatura aplicada ao sistema. No trabalho original, Pénéroux, Rauzy e Fréze (1982) destacam que esta correlação apresenta resultados melhores do que os modelos tradicionais de Soave (1972) e Peng e Robinson (1976) para componentes puros até pressões moderadas. Em contrapartida, para sistemas em altas pressões, próximas à condição crítica, essa correlação tende a apresentar baixa exatidão em suas estimativas (PÉNELOUX; RAUZY; FRÉZE, 1982).

2.7.2 Equação de Ungerer-Batut (UG)

Ungerer e Batut (1997) propuseram uma correlação para o cálculo do parâmetro de translação de volumes a ser aplicada na equação de Peng-Robinson. Conforme mostrado na Equação (2.25), os autores consideraram o parâmetro como função da temperatura (T) e da massa molar (MM) da substância.

$$c = (0,023 - 0,00056MM)T + (-34,5 + 0,4666MM) \quad (2.25)$$

Para a aplicação desta equação, ressalta-se que as unidades de temperatura e massa molar devem ser Kelvin (K) e g/mol, respectivamente.

No trabalho original, os autores apontam que esta equação foi originalmente proposta visando melhorar a estimativa de densidade de compostos existentes em reservatórios de óleo e de gás. Para avaliar a confiabilidade do modelo, os autores utilizaram uma base de dados experimentais de densidade em fase líquida, almejando suprir a demanda da indústria de óleo e gás, cujas aplicações ocorrem em amplas faixas de temperaturas (até 200 °C) e pressões (até 120 MPa). Os resultados apontam que, para os dados a altas pressões, a correlação gerou desvios médios menores do que 3% para hidrocarbonetos de seis a treze carbonos (C_6 a C_{13}).

Os autores destacam, porém, que o uso da correlação não é recomendado para a estimativa à baixas pressões ou próximas ao ponto crítico, uma vez que não foi parametrizada na condição de saturação (UNGERER; BATUT, 1997). Além disso, ela não deve ser utilizada para prever o comportamento volumétrico de misturas.

2.7.3 Equação de Ahlers-Gmehling (AG)

Baseado na correlação proposta por Ji e Lempe (1977), Ahlers e Gmehling propuseram uma correlação a ser aplicada na equação de Peng e Robinson (1976). O modelo proposto pelos autores é apresentado nas Equações (2.26), (2.27), (2.28) e (2.29).

$$c = \left[0,252 \frac{RT_c}{P_c} (1,5448Z_c - 0,4024) \right] \beta \quad (2.26)$$

$$\beta = \frac{0,35}{0,35 + (AG_1 |T_r - \alpha(T_r, \omega)|)^{AG_2}} \quad (2.27)$$

$$AG_1 = 246,78Z_c^2 - 107,21Z_c + 12,67 \quad (2.28)$$

$$AG_2 = -74,458Z_c + 26,996 \quad (2.29)$$

em que: R é a constante dos gases ideais, T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica e Z_c é o fator de compressibilidade crítico. Ressalta-se que o parâmetro $\alpha(T_r, \omega)$ deve ser calculado conforme as Equações (2.19), (2.20) e (2.21). Os termos AG_1 e AG_2 , que são funções do fator de compressibilidade crítico (Z_c) do composto, foram propostos com o objetivo de generalizar o modelo, com objetivo final de torná-lo aplicável a um maior número de compostos. Este fator é definido pela Equação (2.30).

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \quad (2.30)$$

No trabalho original, os autores compararam o modelo proposto por eles com as equações originais de Soave (1972) e Peng-Robinson (1976) na descrição da densidade em fase líquida de substâncias pertencentes a diferentes classes orgânicas. Os resultados apontam que as estimativas geradas utilizando o parâmetro de translação foram melhores entre a temperatura de fusão e a temperatura crítica das substâncias. Em comparação, os desvios da correlação de Ahlers e Gmehling foram de aproximadamente 2,5%, enquanto as EdEC de PR e SRK apresentaram erros da ordem de 6,7% e 13,1%, respectivamente. Contudo, de acordo com os autores, a correlação não é indicada para o uso em faixas muito amplas de pressão (AHLERS; GMEHLING, 2001).

2.7.4 Equação de Lin-Duan (LD)

Lin e Duan (2005) desenvolveram uma correlação a ser aplicada na EdEC tradicional de Peng e Robinson, com o objetivo de melhorar as estimativas de volume para compostos polares e apolares, especialmente hidrocarbonetos halogenados. O equacionamento proposto pelos autores encontra-se destacado pelas Equações (2.31) e (2.32).

$$c = \left[(0,3074 - Z_c) \frac{RT_c}{P_c} \right] f \quad (2.31)$$

$$f = LD_1 + (1 - LD_1) \exp(LD_2 |1 - T_r|) \quad (2.32)$$

em que: R é a constante dos gases ideais, T_r é a temperatura reduzida e P_c é a pressão crítica. Similarmente ao que consta no modelo de Ahlers e Gmehling (2001), os parâmetros LD1 e LD2 são funções do fator de compressibilidade crítico (Z_c), conforme exposto nas Equações (2.33) e (2.34).

$$LD_1 = -2,8431 \exp[-64,2184(0,3074 - Z_c)] + 0,1735 \quad (2.33)$$

$$LD_2 = -99,2558 + 301,6201Z_c \quad (2.34)$$

Para comprovar a acurácia do modelo proposto, os autores compararam dados de densidade experimentais e estimados pelo modelo em questão e pelas equações tradicionais de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Os resultados apontam desvios em relação aos dados experimentais de densidade de 1,37%, 12,40% e 5,91% para os três modelos anteriores, respectivamente. Outrossim, os autores testaram o modelo para misturas binárias em condições de saturação e sob pressão atmosférica. Para o primeiro caso, o modelo desenvolvido pelos autores para densidade apresentou desvio de 2,09%, em comparação ao erro de 7,60% gerado pela equação tradicional de Peng-Robinson. Em um segundo momento, para os dados a pressão atmosférica, o desvio médio do modelo de Lin e Duan (2005) foi de 0,53%, enquanto a equação de Peng-Robinson apresentou desvio de 4,48%.

Não obstante, os autores extrapolaram a correlação para calcular as densidades de outras substâncias em fase líquida, as quais não foram utilizadas para gerar a correlação. Dentre estes, compostos nC_{13} – nC_{20} tais como 1-octanol, metanol, etanol, 2-propanol, benzeno, metacrilato de metila, p-xileno, dietiléter, 1-hexanol e 1-butanol. Para este caso, o modelo de Lin e Duan (2005) alcançou um desvio relativo médio de 2,15%, enquanto o método original de PR apresentou 14,72% de desvio. Em compensação, mesmo perante estes resultados satisfatórios, os autores não recomendam o uso da correlação para faixas muito amplas de pressão (LIN, DUAN; 2005).

2.7.5 Equação de Pellegrini-Moioli-Gamba-Caregioli (PMGC)

Almejando melhorar a predição do fator de correção (c) para uma ampla gama de operação, a qual abarcasse tanto condições de saturações quanto a fase líquida, bem como estender a estimativa do conceito de translação de volume para misturas, Pellegrini, Moioli, Gamba e

Caregioli (2012) criaram uma correlação que foi testada e comparada com as equações tradicionais de PR e SRK, bem como com a equação de Ungerer e Batut (1997).

De modo a desenvolver uma expressão válida para uma faixa completa de compostos, os autores utilizaram um conjunto extenso de dados experimentais, contendo alcanos de até vinte e quatro átomos de carbono e compostos aromáticos e gases ácidos, como carbono dióxido e sulfeto de hidrogênio. Outrossim, alicerçada em sua formulação baseada em líquidos e líquidos saturados, esta correlação foi estendida para condições monofásicas e bifásicas.

$$c = PL_1 T_r^2 + PL_2 T_r + PL_3 \quad (2.35)$$

em que: T_r é a temperatura reduzida. Para esta equação, os parâmetros PL_x são funções generalizadas com base na temperatura normal de ebulição reduzida (T_{br}), descrita pela Equação (2.36), em que T_b é temperatura normal de ebulição e T_c é a temperatura crítica. Os parâmetros PL podem ser calculados usando as Equações (2.36) a (2.39).

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (2.36)$$

$$PL_1 = a_1 + T_{br}^2 + a_2 T_{br} + a_3 \quad (2.37)$$

$$PL_2 = b_1 + T_{br}^2 + b_2 T_{br} + b_3 \quad (2.38)$$

$$PL_3 = d_1 + T_{br}^2 + d_2 T_{br} + d_3 \quad (2.39)$$

Nelas, os coeficientes a_1 , a_2 , a_3 , b_1 , b_2 , b_3 , d_1 , d_2 e d_3 são utilizados separadamente para alcanos e aromáticos. Para tal, os coeficientes propostos para cada EdEC são apresentados nas Tabelas 2.1, 2.2 e 2.3.

Tabela 2.1 – Parâmetros a_1 , a_2 , a_3 em m^3/mol para aplicação das equações cúbicas de estado de SRK e PR (continua).

		continua		
	EdEC	a_1	a_2	a_3
alcanos	SRK	21,3255	-25,8953	7,8799
	PR	30,36181	-37,36181	11,83722

				continua
	EdEC	a_1	a_2	a_3
aromáticos	SRK	2,5944	2,5944	2,2989
	PR	-1,2821	-1,2821	-1,0056

Fonte: Pellegrini, Moioli, Gamba e Caregioli (2012).

Tabela 2.2 – Parâmetros b_1 , b_2 , b_3 em m^3/mol para aplicação das equações cúbicas de estado de SRK e PR.

	EdEC	b_1	b_2	b_3
alcanos	SRK	-35,7567	44,4897	-13,869
	PR	-43,5755	54,72416	-17,205
aromáticos	SRK	2,495	-1,778	0
	PR	1,1547	-2,5958	1,1052

Fonte: Pellegrini, Moioli, Gamba e Caregioli (2012).

Tabela 2.3 – Parâmetros d_1 , d_2 , d_3 em m^3/mol para aplicação das equações cúbicas de estado de SRK e PR.

	EdEC	d_1	d_2	d_3
alcanos	SRK	17,3989	-21,7999	6,8411
	PR	18,15158	-22,9152	7,235538
aromáticos	SRK	0	0	0,0448
	PR	1,2487	-1,1566	0,2528

Fonte: Pellegrini, Moioli, Gamba e Caregioli (2012).

No artigo original, os autores notaram que a expressão proposta aperfeiçoou a precisão das estimativas das equações de estado SRK e PR, com um único parâmetro (c) sendo capaz de prever o comportamento para uma ampla faixa de temperaturas para condições de líquido monofásico e líquido saturado de compostos puros. Em particular, para volume de líquido saturado, a dependência quadrática da temperatura reduzida (T_r) melhora o cálculo do volume molar quando o ponto crítico é aproximado.

Quando comparados os desvios relativos médios, estende-se as melhorias nos cálculos de volume em relação às EdECs tradicionais. A correlação implementada na EdEC de PR apresenta melhores resultados para os componentes puros, enquanto, para misturas binárias e ternárias, a correlação de Ungerer e Batut (1997) dispôs de melhores estimativas. De um modo geral, a EdEC de SRK apresenta os maiores desvios dos pontos experimentais, quando aplicada sem deslocamento de volume e, portanto, a correlação proposta torna-se válida para esta equação tradicional. Por fim, a expressão também foi aplicada no cálculo do volume líquido molar da mistura e os resultados alinharam boa concordância entre os valores experimentais e calculados (PELEGRINI; MOIOLI; GAMBA; CERAGIOLI, 2012).

2.7.6 Equação de Nazardeth-Moshfeghian (NM)

Aplicando o conceito de translação de volume na EdEC de Peng-Robinson e baseando na proposta de Lin e Duan (2005), Nazardeth e Moshfeghian (2013) elaboraram uma correlação dependente da temperatura do componente, para atender uma larga série de compostos, leves e pesados, polares e não polares, além da aplicação para misturas binárias. A nova correlação foi regredida com base em dados de 29 líquidos saturados e está expressa nas Equações (2.40) e (2.41).

$$c = \left[(0,3074 - Z_c) \frac{RT_c}{P_c} \right] f \quad (2.40)$$

$$f = NM_1 + (1 - NM_1) \exp[NM_2 (|\alpha_{PR} - T_r|)] \quad (2.41)$$

em que: R é a constante dos gases ideais, T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica, T_r é a temperatura reduzida e Z_c é o fator de compressibilidade crítico. Além disso, α é obtido pela Equação (2.18) original do modelo proposto por Peng e Robinson (1976), enquanto os parâmetros NM_1 e NM_2 são fixados para cada componente individualmente. De acordo com os autores, estes parâmetros generalizados em função do fator de compressibilidade crítico (Z_c) podem reduzir a precisão da correlação, no entanto, eles permitem que essa seja utilizada por uma maior gama de compostos. As equações generalizadas são expressas a seguir:

$$NM_1 = -7,341 \times 10^{13} (Z_c^{25,916}) + 0,110 \quad (2.42)$$

$$NM_2 = -44,226 (\exp - 5,364 Z_c) + 0,806 \quad (2.43)$$

A precisão do modelo proposto por Nazardeth e Moshfeghian (2013) foi avaliada perante comparação com EdECs tradicionais (PR e SRK) e com a correlação de translação e volume proposta por Pénélox, Rauzy e Fréze (1982) ao modelo de SRK. Quantitativamente, para um banco de dados com 29 componentes puros, o desvio médio da EdEC de PR foi reduzido de 8,40% para 1,11%, quando aplicada a correção. Aliado a isso, para 62 dados de misturas binárias, ternárias e multicomponentes (até 8 compostos), houve a atenuação do desvio de 7,26% para 1,17% (NAZARDETH; MOSHFEGHIAN, 2013)

2.7.7 Equação de Forero-Velásquez (FV)

Segundo Forero e Velásquez (2016), a correlação é uma versão modificação da EdEC de PR, desenvolvida para descrever propriedades termodinâmicas de substâncias polares e não polares, de diferentes classes orgânicas, com o seguinte equacionamento:

$$c = (0,03209\omega - 0,01160) \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.44)$$

em que: R é a constante dos gases ideais, T_c é a temperatura crítica e P_c é a pressão crítica. Não obstante, é possível notar a dependência do fator acêntrico (ω). Os autores consideram inadequado o uso da função original de Peng e Robinson para alfa (α) para a abordagem escolhida. Com isso, desenvolveram uma nova função para alfa com base no modelo de Heyen (1980), calculado com base no fator acêntrico (ω) e no fator polar (χ), encontrado a partir de dados de pressão de vapor com temperatura reduzida (T_r) igual a 0,60 (FORERO; VELÁSQUEZ, 2016).

Outro ponto é que os autores, no trabalho original, não realizam a comparação de sua correlação com os outros modelos de translação de volume.

2.7.8 Equação de Shi-Li-Pang (SLP)

Shi, Li e Pang (2018) propuseram uma correlação não linear a ser utilizada com base no modelo de Peng e Robinson (1976), formulada a partir de restrições de diagramas PV da componentes puros. Além disso, formularam uma nova função para $\alpha(T_R)$, perante trabalhos de outros autores como Twu's et al. (2009) e Le Guennec et al. (2016). Para aplicar o modelo de Shi, Li e Pang (2018), têm-se os seguintes equacionamentos:

$$c = \frac{Z_c RT_c}{P_c} \left\{ SH_1 \exp \left[-\frac{(T_r - 1)^2}{2SH_2} \right] + SH_3 \right\} \quad (2.45)$$

$$\alpha = T_r^{2(SH_5 - 1)} \exp[SH_4(1 - T_r^{2SH_5})] \quad (2.46)$$

em que: Z_c é o fator de compressibilidade crítico, R é a constante dos gases ideais, T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica e T_r é a temperatura reduzida. Vale salientar que, originalmente, o modelo foi criado para estimar a densidade de hidrocarbonetos e gases leves em saturação, tais como dióxido de carbono e oxigênio. No entanto, de modo a estender à aplicabilidade do modelo para outros componentes, os autores decidiram generalizar os parâmetros (na forma, SH_x) em expressões polinomiais com base no fator acêntrico (ω), destacadas pelas Equações (2.47) a (2.51).

$$SH_1 = -0,0138\omega + 0,0257 \quad (2.47)$$

$$SH_2 = 0,0550\omega + 0,1173 \quad (2.48)$$

$$SH_3 = 0,1354\omega - 0,0436 \quad (2.49)$$

$$SH_4 = 0,176\omega^2 - 0,2600\omega + 0,8884 \quad (2.50)$$

$$SH_5 = 0,1390\omega^2 + 0,6039\omega + 0,0877 \quad (2.51)$$

Em comparação aos modelos propostos por Pénélox, Rauzy e Fréze (1982), Sant'Ana Ungerer, Hemptinne (1999) e Baled et al. (2012), a correlação de Shi, Li e Pang (2018) oferece o menor desvio médio relativo, da ordem de 1,44% (os demais apresentaram erros de 5,34%, 2,23%, 15,26% e 3,37%, respectivamente). Não obstante, o modelo de translação de volume SLP também oferece melhorias nas estimativas de volume molar de líquidos saturados como n-butano, benzeno e oxigênio, ainda mais em condições subcríticas.

Já em relação a dados experimentais de nitrogênio, Shi, Li e Pang indicaram um aumento na acurácia de suas predições, vide desvio de 7,28%. Enquanto a EdEC convencional de PR teve erro de 16,05%, o modelo de Pénélox, Rauzy e Fréze (1982) apresentou 6,77% de desvio, Sant'Ana, Ungerer e Hemptinne (1999) de 41,28% e Baled et al. (2012) de 7,29% (SHI; LI; PANG, 2018).

2.8 Generalização da equação de estado cúbica

Um aspecto importante sobre as equações de estado cúbicas é que elas podem ser escritas com base em um mesmo conjunto de equações generalizadas. Isto facilita suas manipulações matemáticas, incluindo as derivações necessárias para a obtenção de diferentes propriedades termodinâmicas. Na prática, este aspecto simplifica consideravelmente a implementação computacional destas equações, levando à construção de algoritmos de cálculo mais robustos.

Para os fins deste trabalho, foi considerada a Equação (2.52) para descrever a função generalizada do fator de compressibilidade (Z), cuja definição é exposta na Equação (2.53).

$$Z^3 + CZ^2 + DZ + E = 0 \quad (2.52)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (2.53)$$

Os coeficientes C , D e E da Equação (2.52) são obtidos pelas Equações (2.54) a (2.56).

$$C = -(1 + B^* - uB^*) \quad (2.54)$$

$$D = (A^* + wB^{*2} - uB^* - uB^{*2}) \quad (2.55)$$

$$E = -(A^*B^* + wB^{*2} + wB^{*3}) \quad (2.56)$$

As funções de cálculo dos parâmetros A^* e B^* são dadas nas Equações (2.57) e (2.58).

$$A^* = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (2.57)$$

$$B^* = \frac{b_c P}{RT} \quad (2.58)$$

em que:

$$a = a_c \alpha \quad (2.59)$$

$$a_c = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (2.60)$$

$$b_c = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.61)$$

A Tabela 2.4 contém os valores dos parâmetros u , w , α , Ω_a e Ω_b para as equações de van der Waals (1873), Redlich-Kwong (1949), Soave-Redlich-Kwong (1972) e Peng-Robinson (1976).

Tabela 2.4 – Valores dos parâmetros em função da EDE tradicional.

EDE	u	w	Ω_a	Ω_b	α
vdW	0	0	27/64	1/8	1
RK	1	0	0,42748	0,08664	$T_r^{-0,5}$
SRK	1	0	0,42748	0,08664	$[1 + S(1 - T_r^{-0,5})]^2$
PR	2	-1	0,45724	0,07780	$[1 + S(1 - T_r^{-0,5})]^2$

Fonte: Terron (2009).

O valor de S é obtido através da Equação (2.62).

$$S = \sum_{k=0}^2 S_k(\omega)^k \quad (2.62)$$

Os valores utilizados para os coeficientes S_k estão expostos na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Valores dos coeficientes S_k com base na EDE escolhida.

EDE	S_k		
	S_0	S_1	S_2
SRK	0,480	1,574	-0,176
PR	0,37464	1,54226	-0,26992

Fonte: Terron (2009).

Uma vez determinadas as raízes da Equação (2.52), pode-se efetuar o cálculo da densidade. Este procedimento, bem como as metodologias adotadas para resolução de EDE cúbicas serão explicadas posteriormente nas Seções 3.3 e 3.4.

3 METODOLOGIA

3.1 Desenvolvimento do banco de dados

A fim de embasar a análise estatística dos modelos que seria posteriormente realizada, a primeira etapa na realização deste trabalho foi o desenvolvimento de um banco de dados experimentais de densidade de ácidos graxos em fase líquida. A partir de 51 ácidos graxos registrados, pesquisou-se dados na literatura para diferentes condições de temperatura e de pressão, visando a obtenção de resultados confiáveis. Ao fim, encontrou-se a existência de dados obtidos através de ensaios para 22 ácidos graxos, cujas informações principais são dispostas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Ácidos graxos e suas respectivas propriedades de interesse.

Ácido Graxo	Acrônimo	T_c^a [K]	P_c^a [bar]	T_b^a [K]	b	V_c^b [m ³ / mol]	MM [g/mol]
Ácido Hexanoico	AG-C6:0	659,17	32,94	476,91	0,6693	0,00040	116,158
Ácido Heptanoico	AG-C7:0	679,08	30,08	495,31	0,7096	0,00042	130,185
Ácido Octanoico	AG-C8:0	693,53	27,71	510,07	0,7490	0,00053	144,211
Ácido Nonanoico	AG-C9:0	710,79	23,48	526,22	0,7877	0,00059	158,238
Ácido Decanoico	AG-C10:0	722,71	21,31	530,77	0,8256	0,00066	172,265
Ácido Undecanoico	AG-C11:0	729,63	20,67	553,15	0,8628	0,00073	186,291
Ácido Dodecanoico	AG-C12:0	743,22	18,99	571,20	0,8993	0,00079	200,318
Ácido Tridecanoico	AG-C13:0	754,01	17,49	584,34	0,9352	0,00087	214,344
Ácido Tetradecanoico	AG-C14:0	764,10	16,42	599,00	0,9704	0,00094	228,371
Ácido Pentadecanoico	AG-C15:0	776,22	15,61	606,24	1,0050	0,00101	242,398
Ácido Hexadecanoico	AG-C16:0	785,11	14,79	617,23	1,0391	0,00108	256,424
Ácido Heptadecanoico	AG-C17:0	793,54	13,82	626,17	1,0726	0,00116	270,451
Ácido Octadecanoico	AG-C18:0	804,05	13,28	632,68	1,1056	0,00123	284,477
Ácido Oleico	AG-C18:1	799,69	13,55	637,18	1,1070	0,00111	282,461
Ácido Elaídico	AG-C18:1	799,69	13,55	637,18	1,1070	0,00111	282,461
Ácido Nonadecanoico	AG-C19:0	805,25	12,65	644,46	1,1381	0,00131	298,504
Ácido Araquídico	AG-C20:0	820,00	12,00	653,07	1,1701	0,00139	312,530
Ácido Docosanoico	AG-C22:0	837,00	11,10	669,35	1,2328	0,00155	340,584
Ácido (Z)-docos-13-enoico	AG-C22:1	838,21	11,32	670,80	1,2341	0,00141	338,568
Ácido Brassídico	AG-C22:1	838,21	11,32	670,80	1,2341	0,00141	338,568
Ácido Tricosanoico	AG-C23:0	849,92	10,68	677,07	1,2635	0,00163	354,610
Ácido Lignocérico	AG-C24:0	862,58	10,28	684,53	1,2937	0,00171	368,637

T_c^a , P_c^a e T_b^a : propriedades obtidas por recomendação de Figueiredo (2020).

ω^b e V_c^b : propriedades obtidas a partir de Mourão (2022).

Fonte: Do autor (2023).

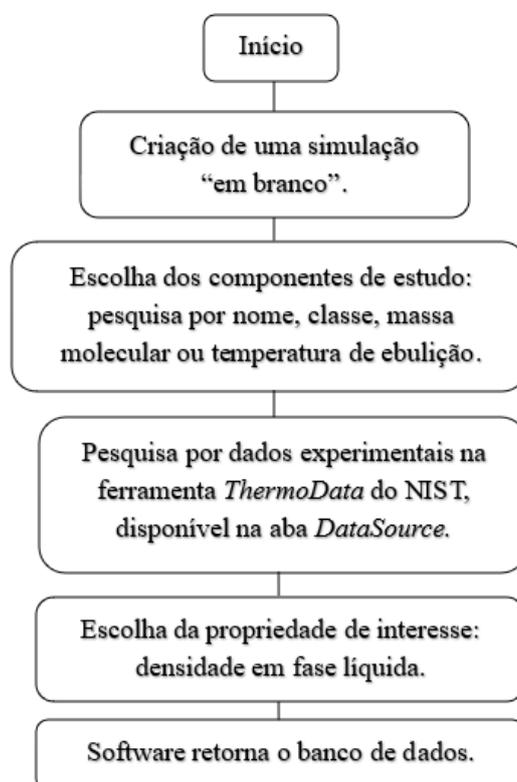
Considerando que as propriedades das substâncias descritas na tabela anterior são parâmetros de entrada para muitas das equações estudadas neste trabalho, é importante compreender de onde foram extraídos estes valores. Os dados de temperatura normal de ebulição (T_b), temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c) foram obtidos com base nas recomendações de Figueiredo (2020), enquanto os valores de volume molar crítico (V_c) e o fator acêntrico (ω) utilizados foram sugeridos por Mourão (2022).

Informações específicas sobre os dados de densidade são trazidos nas seções seguintes.

3.1.1 Banco de dados a pressão atmosférica

Para a coleta de dados de densidade na pressão atmosférica foi utilizado o *software* ASPEN Plus na versão 11.0. Em síntese, o procedimento para a coleta de dados consistiu em 5 etapas, conforme descrito na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Processo de coleta de dados experimentais no ASPEN Plus.



Fonte: Do autor (2023).

A Figura 3.2, ilustra a tela do programa com os dados de densidade para o ácido hexanóico.

Figura 3.2 – Banco de dados retornado pelo ASPEN.

No.	Temperature (K)	Density (Liquid vs. Gas) (kg/cum)	Uncertainty	Accept/Reject	Citation
1	288,14	931	931	3 Accept	Citation...
2	293,14	925,2	925,2	2 Accept	Citation...
3	273,15	944,8	944,8	1 Accept	Citation...
4	293,14	927,8	927,8	1 Accept	Citation...
5	313,13	910,1	910,1	1 Accept	Citation...
6	273,15	945	945	1 Accept	Citation...
7	293,14	927,3	927,3	1 Accept	Citation...
8	313,13	912	912	1 Accept	Citation...
9	273,15	944,6	944,6	1 Accept	Citation...
10	273,15	945,1	945,1	1,5 Accept	Citation...
11	273,15	944,7	944,7	2 Accept	Citation...
12	293,14	927,9	927,9	1 Accept	Citation...
13	293,14	927,4	927,4	0,6 Accept	Citation...
14	292,74	922,02	922,02	4 Reject	Citation...
15	298,14	923,4	923,4	1 Accept	Citation...
16	288,14	932	932	0,6 Accept	Citation...
17	298,14	923	923	0,6 Accept	Citation...
18	253,07	965,1	965,1	2 Reject	Citation...
19	261,96	957,4	957,4	2 Reject	Citation...

Fonte: Do autor (2023).

Ao todo, foram coletados 651 dados experimentais de densidade para 22 ácidos graxos estudados em ampla faixa de temperatura e na pressão atmosférica. É importante ressaltar que, após adicionar as informações necessárias, juntamente com o banco de dados, o *software* retorna informações acerca da incerteza experimental associada, a aceitação estatística e a citação de cada ponto (ver Figura 3.2). De modo a filtrar os dados, foram utilizados apenas os dados aceitos no teste estatístico. A Tabela (3.2) traz um sumário sobre o banco de dados desenvolvido, incluindo a quantidade de dados (N_{dados}) e de referências (N_{ref}) por substância, bem como o intervalo de temperaturas considerado ($T_{min} - T_{máx}$).

Tabela 3.2 – Acrônimo dos ácidos graxos e número de dados e referências encontradas no ASPEN Plus (continua).

Acrônimo	N_{dados}	N_{ref}	continua
			Tmin-Tmáx [K]
AG-C6:0	89	34	269,55-661,04
AG-C7:0	75	26	273,15-678,48
AG-C8:0	85	27	290,3-693,71
AG-C9:0	44	17	285,64-453,14
AG-C10:0	59	13	305,03-723,77
AG-C11:0	10	3	303,13-353,13
AG-C12:0	58	16	318,23-573,18
AG-C13:0	7	3	333,13-353,13
AG-C14:0	61	13	329,15-573,18

Acrônimo	N_{dados}	N_{ref}	continua
			Tmin-Tmáx [K]
AG-C15:0	8	4	333,13-353,13
AG-C16:0	50	16	336,02-573,18
AG-C17:0	14	5	337,42-419,63
AG-C18:0	59	17	343,12-573,18
AG-C18:1	17	5	288,14-453,14
AG-C18:1	1	1	352,52-352,52
AG-C19:0	4	2	343,12-353,13
AG-C20:0	5	1	353,12-373,12
AG-C22:0	1	1	373,12-373,12
AG-C22:1	1	1	328,53-330,22
AG-C22:1	1	1	328,53-328,53
AG-C23:0	1	1	353,02-373,02
AG-C24:0	1	1	353,12-373,12

Fonte: Do autor (2023).

3.1.2 Banco de dados sob altas pressões

Para o segundo banco de dados, referentes aos dados a altas pressões, utilizou-se o site do *National Institute of Standards and Technology* (NIST), que oferece uma vasta coleção de informações termodinâmicas precisas, de alta credibilidade e de confiabilidade, devido às suas rigorosas práticas de coleta, validação e disseminação de dados científicos.

O NIST mantém um extenso banco de dados denominado *ThermoLit*, o qual abrange ampla variedade de substâncias químicas e suas propriedades termodinâmicas, se tornando uma ferramenta valiosa para pesquisadores, engenheiros e estudantes que necessitam de dados confiáveis para suas simulações, projetos e pesquisas. Na Figura 3.3 tem-se a interface do site, bem como o primeiro passo para acessar o *ThermoLit*.

Figura 3.3 – Interface do site do NIST e acesso ao *ThermoLit*.



Fonte: Do autor (2023).

A partir disso, para a montagem do banco de dados termodinâmicos experimentais torna-se necessária a seleção das substâncias de interesse, as quais, para o caso estudado, foram ácidos graxos puros presentes na cadeia do biodiesel. Visando simplificar a busca, o NIST *ThermoLit* permite pesquisar o composto por nome, fórmula molecular ou número CAS (*Chemical Abstracts Service*), de modo a encontrar as informações necessárias. Após a seleção das substâncias, é possível acessar uma ampla gama de propriedades termodinâmicas no site do NIST, dentre elas: entalpia, entropia, capacidade calorífica, coeficientes de atividade e dados de equilíbrio de fases. Como exposto anteriormente, a propriedade de interesse do presente estudo é a massa específica (densidade) em fase líquida. Por fim, escolhe-se as condições de interesse relacionadas a pressão e a fase do composto. A Figura 3.4 ilustra este processo de busca da propriedade com base no composto “*hexanoic acid*”.

Figura 3.4 – Obtenção de artigos para construção da base de dados de densidade.

The screenshot displays the NIST ThermoLit interface for property selection. It is divided into several functional areas:

- Select System Type:** A dropdown menu is set to 'Pure compound'.
- Select Compound:** Input fields for Compound Name, Chemical Formula, and CAS Registry Number are present. A search button is visible.
- Exact name matches:** A table lists search results for 'hexanoic acid'. The table has columns for Name(s), Formula, and Molar Mass. The first entry is 'hexanoic acid; n-hexanoic acid; caproic acid; 1-pentanecarboxylic acid' with formula $C_6H_{12}O_2$ and molar mass 116.16. A chemical structure of hexanoic acid is shown.
- Select Property:** A list of property groups is shown, with 'Density and volumetric coefficients' selected.
- Phase:** A dropdown menu is set to 'Liquid'.

Fonte: Do autor (2023).

Os dados disponíveis no *ThermoLit* foram obtidos a partir de uma variedade de fontes, como literatura científica, artigos de pesquisa e resultados de experimentos realizados por pesquisadores, abrangendo razoáveis faixas de temperatura e pressão.

Ao fixar o composto e as condições impostas a ele, o site dispõe uma lista de referências bibliográficas que atendem os requisitos escolhidos, a exemplo da Figura 3.5.

Figura 3.5 – Lista apresentada pelo NIST após a busca do composto de interesse.

Add result to Report Draft

Compound: hexadecanoic acid
Measurement: Pressure, volume, temperature (PVT) measurement for the liquid

1 data source is listed in the NIST SOURCE Data Archive.

- Banipal, T. S., Garg, S. K., Ahluwalia, J. C.
 Densities of some higher alkan-1-oiic acids at temperatures from 343.15 K to 373.15 K and at pressures up to 9 MPa
 J. Chem. Thermodyn., 1992, 24, 729-35
 Temperature: 353.15 K - 373.15 K
 Pressure: 1000 kPa - 9000 kPa

Auxilliary relevant properties and data sources

Measurement: Density for the liquid near 101 kPa or saturation

18 data sources are listed in the NIST SOURCE Data Archive.
 10 selected data sources are listed below.

- Costello, J. M., Bowden, S. T.
 The temperature variation of orthobaric density difference in liquid-vapour systems. IV fatty acids
 Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1958, 77, 803
 Temperature: 353.12 K - 573.18 K
- Hunten, K. W., Maass, O.
 Investigation of surface tension constants in an homologous series from the point of view of surface orientation
 J. Am. Chem. Soc., 1929, 51, 153-65
 Temperature: 337.42 K - 422.43 K
- Banipal, T. S., Garg, S. K., Ahluwalia, J. C.
 Densities of some higher alkan-1-oiic acids at temperatures from 343.15 K to 373.15 K and at pressures up to 9 MPa
 J. Chem. Thermodyn., 1992, 24, 729-35
 Temperature: 353.15 K - 373.15 K
- Gaikwad, B. R., Subrahmanyam, V. V. R.
 Physical Properties of n-Saturated Higher Fatty Alcohols in Liquid State
 J. Indian Chem. Soc., 1989, 65, 266-268
 Temperature: 333.13 K - 353.13 K

Fonte: Do autor (2023).

Ao fim, foram coletados 329 dados de densidade em fase líquida para 7 ácidos graxos distintos sob altas pressões, dispostos na Tabela 3.3, diante de 2 referências diferentes.

Tabela 3.3 – Acrônimo dos ácidos graxos e número de dados e referências encontradas no *ThermoLit* do NIST.

Acrônimo	N_{dados}	N_{ref}	Tmin-Tmax [K]	Pmin-Pmax [bar]
AG-C6:0 ^a	63	1	293,15-323,15	2-250
AG-C7:0 ^a	63	1	293,15-323,15	2-250
AG-C8:0 ^{a, b}	93	2	293,15-323,15	2-250
AG-C10:0 ^b	30	1	343,15-373,15	10-90
AG-C12:0 ^a	30	1	343,15-373,15	10-90
AG-C14:0 ^a	25	1	353,15-373,15	10-90
AG-C16:0 ^a	25	1	353,15-373,15	10-90

Referências: (a) Vong e Tsai (1997); (b) Banipal, Garg e Ahluwalia (1992).

Fonte: Do autor (2023).

3.2. Regressão de parâmetros das correlações empíricas

Após a seleção inicial do banco de dados, realizou-se a regressão dos parâmetros para as equações DIPPR105 e Yaws (2003). As regressões basearam-se na minimização de três funções objetivos (FOs) diferentes, as quais são apresentadas nas Equações (3.1), (3.2) e (3.3):

$$FO_1 = \sum_{i=1}^n \left(\rho_{l,i,calc} - \rho_{l,i,exp} \right)^2 \quad (3.1)$$

$$FO_2 = \sum_{i=1}^n \frac{|\rho_{l,i,calc} - \rho_{l,i,exp}|}{\rho_{l,i,exp}} \quad (3.2)$$

$$FO_3 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\rho_{l,i,calc} - \rho_{l,i,exp}}{\rho_{l,i,exp}} \right)^2 \quad (3.3)$$

em que: $\rho_{l,i,exp}$ e $\rho_{l,i,calc}$ denotam as densidades em fase líquida experimentais e calculadas. Os somatórios percorreram todos os dados experimentais disponíveis para cada composto, até alcançar um valor menor do que a tolerância.

A regressão dos parâmetros baseou-se na utilização do método numérico GRG Não-Linear, o qual está implementado no suplemento “Solver” do Microsoft Excel. O método numérico empregado é capaz de encontrar a solução local ótima para problemas de otimização não-lineares, que é o caso da regressão em questão. Por realizar buscas locais ao redor do ponto de partida, o resultado gerado por este método depende fortemente das estimativas iniciais fornecidas para as variáveis independentes. Por isso, os “chutes iniciais” foram baseados em parâmetros que havia em artigos pesquisados da base de dados do NIST. É relevante destacar que não foram encontrados valores dos parâmetros para todos os ácidos graxos. Nestes casos, os “chutes iniciais” foram parâmetros para outros ácidos carboxílicos que possuíam características próximas (ex.: tamanho da cadeia e número de insaturações) dos ácidos graxos de interesse deste trabalho.

3.3 Aplicação das equações de estado cúbicas

Em segundo momento, avalia-se as equações de estado cúbicas para estimativa das densidades. As EdECs escolhidas no presente trabalho foram desenvolvidas por van der Waals (1873) (vdW), Redlich-Kwong (1949) (RK), Soave-Redlich-Kwong (1972) (SRK), Peng-Robinson (1976) (PR), Pénélox-Rauzy-Fréze (1982) (PRF), Ungerer-Batut (1997) (UB), Ahlers-Gmehling (2001) (AG), Lin-Duan (2005) (LD), Pellegrini-Moioli-Gamba-Ceragioli (2013) (PMGC), Nazarzadeh-Moshfeghian (2013) (NM), Forero-Velásquez (2016) (FV) e Shi-Li-Pang (2018) (SLP).

Para a modificação proposta por Pellegrini, Moioli, Gamba e Caregioli (2012), os coeficientes $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3, d_1, d_2$ e d_3 , expostos nas Equações (2.37), (2.38) e (2.39), foram definidos com base na aplicação para alcanos, devido maior similaridade com a estrutura destes

compostos com os ácidos graxos (cadeias carbônicas). Já em relação à modificação de Forero e Velásquez (2016), os dados de fatores polares para ácidos graxos são desconhecidos em banco de dados comerciais, portanto, para título de avaliação e de comparação com os demais modelos escolhidos, utilizou-se a equação base para o parâmetro α desenvolvida Peng e Robinson (1976).

Como explicitado anteriormente, a aplicação das equações de estado cúbicas foi realizada de maneira generalizada, em função do fator de compressibilidade (Z), como mostra a Equação (2.52). De modo a encontrar as raízes desta equação, aplicou-se dois métodos de resolução: um algébrico (Cardano-Tartaglia) e outro numérico (Newton-Raphson), explicitados nas seções 3.4 e 3.5, respectivamente.

3.4. Método algébrico de Cardano-Tartaglia

A partir de uma equação de estado cúbica genérica, expressa em sua forma polinomial em função do fator de compressibilidade (Z), é possível aplicar métodos algébricos que retornem as três raízes desta função expressa como:

$$f(Z) = Z^3 + CZ^2 + DZ + E \quad (3.4)$$

O intervalo de soluções de interesse para cálculos de Engenharia considera que os coeficientes C , D e E sejam números reais. O modo para alcançar estes coeficientes é explicitado a seguir:

$$Q = \frac{3D - C^2}{9} \quad (3.5)$$

$$R = \frac{9CD - 27E - 2C^3}{54} \quad (3.6)$$

$$\Delta = Q^3 + R^2 \quad (3.7)$$

O termo Δ é denominado de discriminante, e o seu valor determina o domínio das raízes da equação cúbica. Caso $\Delta < 0$, todas as raízes serão reais e diferentes entre si, podendo ser calculadas pelas Equações (3.9), (3.10) e (3.11).

$$\theta = \arccos\left(\frac{R}{\sqrt{-Q^3}}\right) \quad (3.8)$$

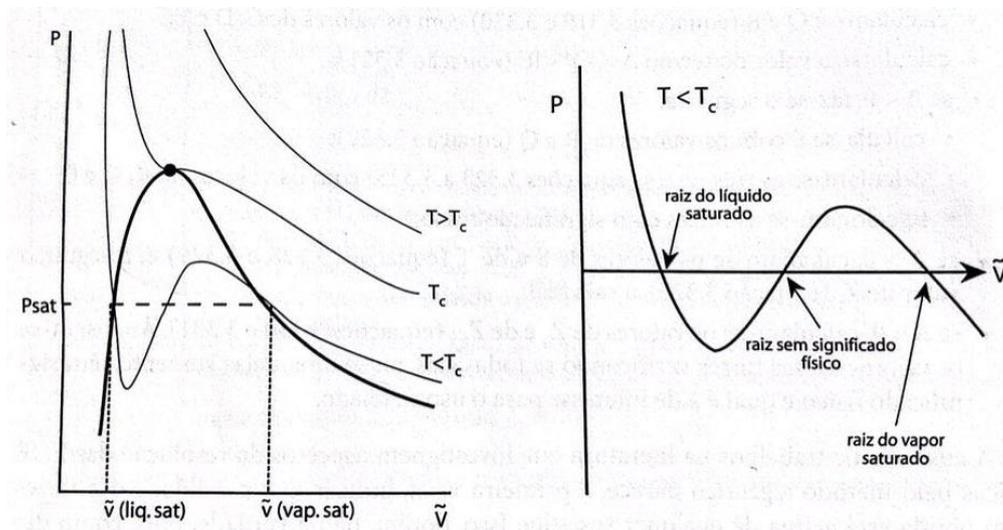
$$Z_1 = 2\sqrt{-Q}\cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{C}{3} \quad (3.9)$$

$$Z_2 = 2\sqrt{-Q}\cos\left(\frac{\theta}{3} - 120^\circ\right) - \frac{C}{3} \quad (3.10)$$

$$Z_3 = 2\sqrt{-Q}\cos\left(\frac{\theta}{3} - 240^\circ\right) - \frac{C}{3} \quad (3.11)$$

Para este caso, tem-se o equilíbrio líquido-vapor, com apenas duas raízes com significado físico, sendo a de menor valor referente ao líquido saturado e a de maior valor a de vapor saturado. A raiz intermediária não assume significado físico, como exposto na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Esquema para solução de uma EDE cúbica.



Fonte: Terron (2009).

Caso $\Delta > 0$, a equação cúbica possui apenas uma raiz real e outras duas imaginárias. A raiz real é obtida através da Equação (3.12) enquanto as duas raízes imaginárias, são calculadas pela Equação (3.13).

$$Z_1 = S + T - \frac{C}{3} \quad (3.12)$$

$$Z_{2,3} = -\frac{(S+T)}{2} - \frac{C}{3} \pm \frac{i\sqrt{3}(S-T)}{2} \quad (3.13)$$

Sendo:

$$i = \sqrt{-1} \quad (3.14)$$

$$S = (R + \sqrt{\Delta})^{1/3} \quad (3.15)$$

$$T = (R - \sqrt{\Delta})^{1/3} \quad (3.16)$$

Neste caso, tem-se situações monofásicas referentes a um gás supercrítico, subcrítico ou líquido comprimido (sub resfriado).

Por fim, tem-se a situação em que $\Delta = 0$, para a qual $S = T = R$, assim, os termos imaginários desaparecem, e as três raízes são calculadas por meio das Equações (3.17) e (3.18). Neste caso, a raiz de menor valor está associada ao estado líquido e, a de maior valor, ao estado vapor.

$$Z_1 = 2R - \frac{C}{3} \quad (3.17)$$

$$Z_{2,3} = -\frac{2R}{2} - \frac{C}{3} \quad (3.18)$$

em que:

$$S = (R + \sqrt{\Delta})^{1/3} \quad (3.19)$$

$$T = (R - \sqrt{\Delta})^{1/3} \quad (3.20)$$

Para os três casos anteriores de valores de discriminante, a obtenção do volume molar é feita a partir da equação que define o fator de compressibilidade (Z), a saber:

$$V = \frac{ZRT}{P} \quad (3.21)$$

De posse do valor de V , utiliza-se a Equação (2.2) para obter o valor da densidade.

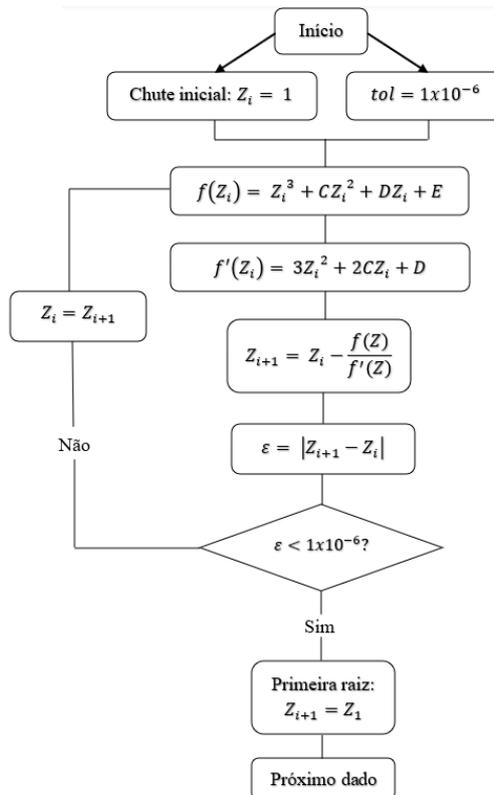
3.5 Método numérico de Newton-Raphson

A fim de avaliar o impacto da escolha do método matemático na resolução da equação cúbica generalizada (Equação (2.51)), também foi utilizado o método Newton-Raphson para a obtenção das raízes. Por ser um método de rápida convergência, este é amplamente empregado para encontrar raízes de equações não lineares e tem aplicações significativas na modelagem e simulação de processos químicos.

Em essência, o método Newton-Raphson é uma técnica iterativa que busca aproximar as raízes de uma função por meio de tangentes locais. Baseado no teorema do valor médio e na série de Taylor, a partir de uma suposição inicial e da definição de uma tolerância associada (a ser comparada com o erro entre as iterações), há o aprimoramento da suposição a cada iteração, até alcançar a solução.

Embora normalmente apresente uma convergência rápida, o método de Newton-Raphson depende fortemente da escolha adequada da estimativa inicial e da natureza matemática da função analisada. “Chutes iniciais” inadequados podem acarretar um número alto de iterações divergentes ou levar à convergência para raízes incorretas. Nesse sentido, de forma a iniciar o processo iterativo, foi fornecido um valor inicial de 1 para o fator de compressibilidade (Z), isto é, buscou-se inicialmente a raiz da fase vapor considerando-se como ponto de partida a equação de gases ideais ($Z_{inic} = Z_{GI} = 1$). A tolerância adotada entre as iterações foi de 1×10^{-6} . O algoritmo de busca da primeira raiz é apresentado na Figura 3.7.

Figura 3.7 – Esquema para solução por meio do método de Newton-Raphson

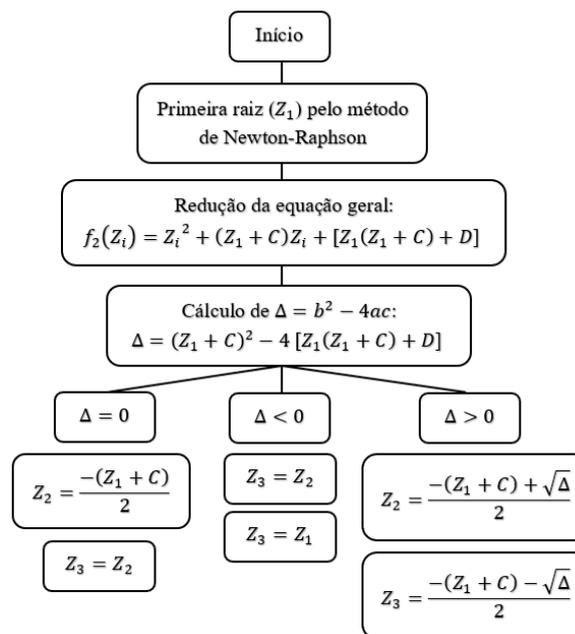


Fonte: Do autor (2023).

3.6 Redução da equação cúbica e aplicação de Bhaskara para equação quadrática

Após a obtenção da primeira raiz, a continuidade da resolução baseou-se no processo ilustrado na Figura 3.8. Em síntese, foi aplicada uma divisão polinomial considerando a equação cúbica original e a primeira raiz encontrada, o que reduziu a função matemática para a função $f_2(Z_i)$ ilustrada no fluxograma. Para esta equação, o valor de Δ irá definir como serão as raízes a serem encontradas. Caso $\Delta > 0$, a equação possui duas raízes reais distintas, assim, tem-se, ao total, 3 raízes ($Z_1 \neq Z_2 \neq Z_3$). Enquanto isso, para $\Delta = 0$, tem-se duas raízes reais iguais ou uma raiz real dupla ($Z_2 = Z_3$). Por fim, se $\Delta < 0$, a equação possui apenas raízes imaginárias, logo, será utilizada apenas a primeira raiz real (Z_1).

Figura 3.8 – Esquema de redução e de solução da equação quadrática



Fonte: Do autor (2023).

3.7. Análise estatística dos modelos

Finalizadas as regressões dos parâmetros para as correlações, bem como os cálculos de densidade pelas equações cúbicas, os resultados gerados pelos modelos foram comparados com os dados experimentais presentes no banco de dados desenvolvido. Em síntese, esta etapa teve por finalidade analisar o nível de exatidão gerado por cada um dos modelos estudados. Para tal, foram aplicadas as Equações (3.22), (3.23) e (3.24), que calculam os valores de DR%, DRA% e DRMA%, respectivamente.

$$DR\% = \frac{\rho_{l,i_{calc}} - \rho_{l,i_{exp}}}{\rho_{l,i_{exp}}} \times 100 \quad (3.22)$$

$$DRA\% = \frac{|\rho_{l,i_{calc}} - \rho_{l,i_{exp}}|}{\rho_{l,i_{exp}}} \times 100 \quad (3.23)$$

$$DRMA\% = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\rho_{l,i_{calc}} - \rho_{l,i_{exp}}|}{\rho_{l,i_{exp}}}}{n} \times 100 \quad (3.24)$$

em que DR% é o desvio relativo em porcentagem; DRA% é o desvio relativo absoluto em porcentagem; DRMA% é o desvio relativo médio absoluto em porcentagem, representa uma média aritmética dos desvios relativos em módulo, medindo o desvio absoluto entre um valor calculado e um valor experimental; “i” determina o composto em análise; $\rho_{l,i_{calc}}$ é a densidade em fase líquida pelo modelo de escolha e $\rho_{l,i_{exp}}$ é a densidade experimental obtida através dos artigos científicos, ambas, referentes ao composto “i”.

De posse dos parâmetros estatísticos anteriores, foi possível concluir sobre qual modelo seria mais adequado para a estimativa da densidade dos ácidos graxos, conforme será apresentado na próxima seção.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Regressão dos Parâmetros de DIPPR105 e Yaws

Os parâmetros da equação DIPPR105 (Equação 2.3) regredidos neste trabalho estão apresentados na Tabela 4.1. Como elucidado anteriormente, de modo a adquirir os parâmetros, utilizou-se três diferentes funções objetivo acopladas à ferramenta Solver do Excel. Contudo, para melhor expor os resultados encontrados, destacam-se na tabela apenas os parâmetros associados à função objetivo com menor DRMA% calculado.

Tabela 4.1 – Parâmetros estimados para a equação DIPPR105.

Acrônimo	A_{DIPPR}	B_{DIPPR}	C_{DIPPR}	D_{DIPPR}	Tmin-Tmax [K]
AG-C6:0	0,1446	0,3621	594,70	0,2805	269,55-661,04
AG-C7:0	0,1408	0,3549	594,70	0,3120	273,15-678,48
AG-C8:0	0,1775	0,4053	594,70	0,3137	290,3-693,71
AG-C9:0	0,1137	0,3212	594,70	0,2790	285,64-453,14
AG-C10:0	0,1313	0,3509	594,70	0,2631	305,03-723,77
AG-C11:0	0,0698	0,1543	594,69	1,3262	303,13-353,13
AG-C12:0	0,1255	0,3529	594,70	0,2007	318,23-573,18
AG-C13:0	0,1279	0,3578	594,70	0,1940	333,13-353,13
AG-C14:0	0,2367	0,4904	595,02	0,2702	329,15-573,18
AG-C15:0	0,1285	0,3599	594,70	0,1897	333,13-353,13
AG-C16:0	0,1765	0,2519	594,57	2,0393	336,02-573,18
AG-C17:0	0,1490	0,3845	594,70	0,2317	337,42-419,63
AG-C18:0	0,1674	0,4157	594,70	0,2050	343,12-573,18
AG-C18:1	0,1668	0,4035	594,70	0,2487	288,14-453,14
AG-C18:1	0,1801	0,4288	594,78	0,2254	352,52-352,52
AG-C19:0	0,1616	0,4088	594,69	0,1915	343,12-353,13
AG-C20:0	0,155	0,4098	594,68	0,1352	353,12-373,12
AG-C22:0	0,2216	0,4925	594,99	0,1735	373,12-373,12
AG-C22:1	0,1436	0,3993	594,67	0,0648	328,53-330,22
AG-C22:1	0,2701	0,5430	595,14	0,1438	328,53-328,53
AG-C23:0	0,2608	0,5556	595,22	0,1275	353,02-373,02
AG-C24:0	0,1300	0,3898	594,66	0,0460	353,12-373,12

Fonte: Do autor (2023).

A partir dos parâmetros encontrados por meio da regressão, foram estimadas as densidades dos ácidos graxos em várias condições de temperatura. Os valores calculados foram comparados com os dados experimentais por meio dos parâmetros estatísticos Desvio Relativo

Absoluto (DRA%) e Desvio Relativo Médio Absoluto (DRMA%), expostos nas Equações (3.23) e (3.24). Os resultados para cada função objetivo avaliada são dispostos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – DRMA% calculados para a estimativa de densidade com DIPPR105.

Acrônimo	DRMA%		
	Fobj₁	Fobj₂	Fobj₃
AG-C6:0	0,44%	0,44%	0,47%
AG-C7:0	0,01%	0,09%	0,10%
AG-C8:0	1,05%	0,85%	0,95%
AG-C9:0	1,93%	1,18%	1,80%
AG-C10:0	1,62%	0,83%	1,38%
AG-C11:0	3,17%	5,33%	3,91%
AG-C12:0	1,29%	1,25%	1,29%
AG-C13:0	0,24%	0,15%	0,23%
AG-C14:0	0,67%	0,63%	0,58%
AG-C15:0	1,39%	0,26%	3,87%
AG-C16:0	2,94%	4,58%	2,95%
AG-C17:0	0,07%	0,03%	0,03%
AG-C18:0	0,96%	0,88%	1,01%
AG-C18:1	0,33%	0,31%	0,34%
AG-C18:1	0,51%	1,37%	1,37%
AG-C19:0	1,76%	0,71%	0,28%
AG-C20:0	0,46%	2,47%	0,23%
AG-C22:0	0,58%	0,83%	3,52%
AG-C22:1	0,87%	0,42%	0,11%
AG-C22:1	0,21%	0,34%	1,17%
AG-C23:0	0,08%	0,75%	0,30%
AG-C24:0	0,10%	0,81%	0,06%

Fonte: Do autor (2023).

A partir dos dados de desvio apresentados acima, é possível inferir que as correlações empíricas propostas neste trabalho apresentaram alta exatidão para a maioria dos compostos estudados, com desvios médios inferiores a 5,5%, o que sugere suas aplicações em situações práticas de Engenharia.

Adicionalmente, evidencia-se que a segunda função objetivo (Fobj₂) gerou os melhores resultados, dado o fato de ter gerado os menores valores de %DRMA em comparação com as outras funções avaliadas, sendo a escolha paramétrica para 12 compostos dos 22 avaliados. Por outro lado, os resultados menos satisfatórios foram gerados pela terceira função objetivo (Fobj₃), que alcançou apenas 3 DRMA% inferiores aos demais.

De forma complementar, estendeu-se a faixa de aplicação das equações perante um banco de dados experimentais sob altas pressões (até 200 bar), utilizando os parâmetros obtidos na primeira etapa. Os resultados alcançados podem ser visualizados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – DRMA% calculados para a estimativa de densidade com DIPPR105 para o banco de dados sob altas pressões.

Acrônimo	DRMA%
AG-C6:0	0,73%
AG-C7:0	0,69%
AG-C8:0	0,65%
AG-C10:0	0,42%
AG-C12:0	0,42%
AG-C14:0	0,35%
AG-C16:0	2,27%

Fonte: Do autor (2023).

Embora a equação DIPPR105 sirva para calcular a densidade de líquidos à pressão atmosférica, os resultados acima mostram que a aplicação dos parâmetros gerou baixos valores de erro, o que confirma o comportamento praticamente incompressível de líquidos.

De forma semelhante à equação DIPPR105, os parâmetros regredidos para o modelo empírico de Yaws (2003) (Equação 2.4) são expostos na Tabela 4.4, enquanto os desvios calculados com base nas estimativas e nas Equações (3.23) e (3.24) são dispostos na Tabela 4.5.

Tabela 4.4 – Parâmetros estimados para a equação Yaws (2003) (continua).

Acrônimo	A_{Yaws}^1	B_{Yaws}^1	n^1	continua	
				Tmin[K]	Tmax[K]
AG-C6:0	0,4367	0,3796	0,4300	269,55	661,04
AG-C7:0	0,2869	0,2536	0,2933	273,15	678,48
AG-C8:0	0,3257	0,2933	0,3223	290,30	693,71
AG-C9:0	0,2790	0,2485	0,3150	285,64	453,14
AG-C10:0	0,2818	0,2583	0,2962	305,03	723,77
AG-C11:0	0,4635	0,0609	2,5989	303,13	353,13
AG-C12:0	0,2856	0,2680	0,2954	318,23	573,18
AG-C13:0	0,2830	0,2676	0,2885	333,13	353,13
AG-C14:0	0,2866	0,2711	0,3011	329,15	573,18
AG-C15:0	0,2807	0,2689	0,2892	333,13	353,13
AG-C16:0	0,6838	0,1806	3,2927	336,02	573,18
AG-C17:0	0,2668	0,2514	0,3102	337,42	419,63
AG-C18:0	0,2795	0,2678	0,3139	343,12	573,18
AG-C18:1	0,2804	0,2635	0,3123	288,14	453,14

Acrônimo	A_{Yaws}^1	B_{Yaws}^1	n^1	continua	
				Tmin[K]	Tmax[K]
AG-C18:1	0,2798	0,2670	0,3005	352,52	352,52
AG-C19:0	0,2801	0,2700	0,3030	343,12	353,13
AG-C20:0	0,2902	0,2810	0,3150	353,12	373,12
AG-C22:0	0,2910	0,2850	0,3175	373,12	373,12
AG-C22:1	0,2925	0,2830	0,3130	328,53	330,22
AG-C22:1	0,2935	0,2840	0,3150	328,53	328,53
AG-C23:0	0,2830	0,2915	0,3155	353,02	373,02
AG-C24:0	0,2870	0,2845	0,3190	353,12	373,12

A_{Yaws}^1 , B_{Yaws}^1 e n^1 : Exposição dos parâmetros associados à função objetivo que obteve DMRA%.

Fonte: Do autor (2023).

Tabela 4.5 – DRMA% calculados para a estimativa de densidade com Yaws (2003).

Acrônimo	DRMA%		
	Fobj₁	Fobj₂	Fobj₃
AG-C6:0	0,22%	0,26%	0,22%
AG-C7:0	0,09%	0,09%	0,09%
AG-C8:0	0,89%	0,48%	0,75%
AG-C9:0	2,09%	1,17%	1,98%
AG-C10:0	1,62%	0,79%	1,37%
AG-C11:0	2,03%	2,80%	2,01%
AG-C12:0	1,40%	0,70%	1,15%
AG-C13:0	0,24%	0,24%	0,24%
AG-C14:0	0,18%	0,18%	0,18%
AG-C15:0	0,27%	0,27%	0,28%
AG-C16:0	2,87%	3,96%	2,84%
AG-C17:0	0,03%	0,02%	0,03%
AG-C18:0	0,26%	0,26%	0,26%
AG-C18:1	0,29%	0,29%	0,29%
AG-C18:1	0,29%	0,29%	0,29%
AG-C19:0	0,36%	0,36%	0,36%
AG-C20:0	0,36%	0,36%	0,36%
AG-C22:0	0,22%	0,22%	0,22%
AG-C22:1	0,16%	0,16%	0,16%
AG-C22:1	0,19%	0,18%	0,18%
AG-C23:0	0,22%	0,22%	0,22%
AG-C24:0	0,15%	0,15%	0,15%

Fonte: Do autor (2023).

De maneira similar, percebe-se que a equação parametrizada retorna bons resultados para o banco de dados avaliado, tendo sido o erro máximo de 3,96% para o AG-C16:0. Isto viabiliza sua aplicação em etapas de simulação computacionais na Indústria Química.

Uma análise a ser inferida em relação às funções objetivo estudadas neste trabalho, é que, para ácidos graxos de cadeias muito extensas, a escolha da função objetivo pouco influencia no processo iterativo e no cálculo dos parâmetros, alcançando, ao fim, os mesmos desvios relativos para todas as funções destacadas. Isto pode ser observado a partir do composto AG-C18:0. Entretanto, para os demais 12 compostos, tem-se a mesma relação destacada anteriormente, em que a função objetivo dois (F_{obj2}) se adequa melhor ao banco de dados do que as demais funções avaliadas, alcançando DRMA% inferiores para 7 compostos.

Na Tabela 4.6, são apresentados os desvios médios associados aos parâmetros reportados por Yaws (2003) para alguns ácidos graxos estudados, além de um comparativo com os valores obtidos neste trabalho através da regressão com o Solver.

Tabela 4.6 – Comparação dos desvios entre a estimativa dos parâmetros e dados disponíveis na literatura para a equação de Yaws (2003).

Acrônimo	Estimados ¹	YAWS ²
	DMRA%	DMRA%
AG-C6:0	0,22%	0,48%
AG-C7:0	0,09%	-
AG-C8:0	0,48%	0,59%
AG-C9:0	1,17%	-
AG-C10:0	0,79%	0,98%
AG-C11:0	2,01%	-
AG-C12:0	0,70%	0,94%
AG-C13:0	0,24%	-
AG-C14:0	0,18%	0,27%
AG-C15:0	0,27%	-
AG-C16:0	2,83%	6,27%
AG-C17:0	0,02%	0,60%
AG-C18:0	0,26%	-
AG-C18:1	0,29%	-
AG-C18:1	0,29%	-
AG-C19:0	0,36%	-
AG-C20:0	0,36%	-
AG-C22:0	0,22%	-
AG-C22:1	0,16%	-
AG-C22:1	0,18%	-
AG-C23:0	0,22%	-
AG-C24:0	0,15%	-

Estimados¹: Dentre as funções objetivo estudadas, escolheu-se àquela com menor DMRA%.

YAWS²: A partir de Yaws (2003), calculou-se os desvios para os compostos encontrados.

Fonte: Do autor (2023).

Diante da tabela anterior, para os ácidos graxos contendo dados em ambos os trabalhos, é possível afirmar uma melhora nos desvios calculados, uma vez que, para todos os compostos estudados, os dados estimados neste trabalho apresentam desvios inferiores àqueles alcançados pelos parâmetros encontrados por Yaws (2003). Este resultado era esperado, uma vez que o banco de dados utilizado por Yaws (2003) é provavelmente diferente do empregado neste trabalho. Não é, possível, porém, confirmar isto, pois o autor não reporta o banco de dados usado para gerar os parâmetros.

Em contrapartida, é possível notar que para o composto ácido hexadecanoico (AG-C16:0), tem-se o maior erro associado encontrado, tanto para os parâmetros regredidos neste trabalho (2,829%) quanto para os de Yaws (6,268%). De forma a analisar melhor este composto, realizou-se a separação dos dados experimentais com base nos intervalos de temperatura. Em seguida, efetuou-se novamente o processo iterativo, de modo a encontrar novos parâmetros que se adequassem a cada intervalo selecionado. A Tabela 4.7 dispõe dos dados da regressão para o composto AG-C16:0, dentre eles os intervalos estudados, o número de referências, os parâmetros encontrados e o desvio associado.

Tabela 4.7 – Parâmetros estimados para o ácido hexadecanoico.

Tmin[K]	Tmax[K]	N_{ref}	A_1	B_1	n_1	DRMA%	
						Yaws ₂	Estimados
266,26	353,15	1	0,35108	0,32280	0,16362	12,22%	0,12%
353,15	573,15	15	0,27764	0,26510	0,30064	0,32%	0,20%

A_1 , B_1 e n_1 : Exposição dos parâmetros associados à função objetivo que obteve menor DMRA%.

Yaws₂: Desvio calculado a partir dos parâmetros fornecidos por Yaws (2003) para o composto avaliado.

Fonte: Do autor (2023).

Neste sentido, nota-se que os parâmetros específicos para cada intervalo de temperatura possibilitaram alcançar desvios relativos médios menores do que aqueles expostos nas Tabelas 4.5 e 4.6 para o ácido hexadecanoico. Além do mais, foi possível evidenciar o intervalo de temperatura que leva um erro médio maior para os parâmetros desenvolvidos por Yaws (2003), da ordem de 12,216%, cujos dados experimentais foram obtidos a partir do trabalho de Ward e Singleton (1952).

Por fim, extrapolou-se a utilização dos parâmetros da equação de Yaws (2003) expostos na Tabela 4.4 para um banco de dados sob altas pressões, com intuito de avaliar a faixa de aplicação e a qualidade dos parâmetros encontrados. A Tabela 4.8 expõe os DRMA% em função do composto avaliado.

Tabela 4.8 – DRMA% calculados para a estimativa de densidade com Yaws (2003) para o banco de dados sob altas pressões.

Acrônimo	DRMA%
AG-C6:0	0,69%
AG-C7:0	0,69%
AG-C8:0	0,64%
AG-C10:0	0,40%
AG-C12:0	0,48%
AG-C14:0	0,57%
AG-C16:0	1,84%

Fonte: Do autor (2023).

Pela Tabela 4.8, torna-se possível inferir que os parâmetros regredidos anteriormente se adequaram à maioria dos compostos sob altas pressões, com o maior erro atrelado ao composto ácido hexadecanoico (AG-C16:0). Como se trata de um modelo empírico, há uma simplicidade atrelada à matemática da equação, não sendo levado em consideração a contribuição dos grupos funcionais do composto e a influência da pressão para o cálculo da propriedade de interesse, o que pode, em cadeias carbônicas mais extensas, acarretar desvios relativos ligeiramente maiores.

4.2 Análise de equações cúbicas tradicionais para estimativa da densidade

Nesta etapa, foram avaliadas as Equações de Estado Cúbicas no que tange à estimativa da densidade em fase líquida dos ácidos graxos. A princípio, avaliou-se as equações tradicionais de van der Waals (1873), Redlich e Kwong (1949), Soave, Redlich e Kwong (1972) e Peng e Robinson (1976) para dois bancos de dados distintos: o primeiro sob pressão atmosférica (vide Tabela 4.9) e o último sob altas pressões (vide Tabela 4.10). Esta análise tem como objetivo avaliar a extensão da aplicação dessas equações.

Tabela 4.9 – DR%, DRA% e DRMA% para as equações de estado cúbicas tradicionais em ampla faixa de temperatura e sob pressão atmosférica (continua).

Acrônimo	DRMA%*				DR%*			
	vdW	RK	SRK	PR	vdW	RK	SRK	PR
AG-C6:0	48,45%	23,52%	18,85%	8,98%	-48,45%	-23,52%	-18,85%	-8,98%
AG-C7:0	47,77%	22,38%	18,02%	8,17%	-47,77%	-22,38%	-18,02%	-8,17%
AG-C8:0	47,15%	21,59%	16,46%	6,36%	-47,15%	-21,59%	-16,46%	-6,36%
AG-C9:0	51,49%	27,91%	23,64%	14,52%	-51,49%	-27,91%	-23,64%	-14,52%

continua

Acrônimo	DRMA%*				DR%*				continua
	vdW	RK	SRK	PR	vdW	RK	SRK	PR	
AG-C10:0	52,23%	29,28%	23,82%	14,60%	-52,23%	-29,28%	-23,82%	-14,60%	
AG-C11:0	50,17%	25,91%	21,23%	11,88%	-50,17%	-25,91%	-21,23%	-11,88%	
AG-C12:0	51,05%	27,50%	21,71%	12,30%	-51,05%	-27,50%	-21,71%	-12,30%	
AG-C13:0	52,26%	29,03%	24,24%	15,28%	-52,26%	-29,03%	-24,24%	-15,28%	
AG-C14:0	52,51%	29,62%	23,94%	14,87%	-52,51%	-29,62%	-23,94%	-14,87%	
AG-C15:0	52,64%	29,56%	24,81%	15,97%	-52,64%	-29,56%	-24,81%	-15,97%	
AG-C16:0	52,75%	29,93%	24,24%	15,27%	-52,75%	-29,93%	-24,24%	-15,27%	
AG-C17:0	53,77%	31,30%	26,17%	17,50%	-53,77%	-31,30%	-26,17%	-17,50%	
AG-C18:0	53,43%	30,99%	24,96%	16,10%	-53,43%	-30,99%	-24,96%	-16,10%	
AG-C18:1	53,83%	31,30%	27,02%	18,53%	-53,83%	-31,30%	-27,02%	-18,53%	
AG-C18:1	53,55%	30,91%	26,02%	17,38%	-53,55%	-30,91%	-26,02%	-17,38%	
AG-C19:0	53,72%	31,15%	26,38%	17,81%	-53,72%	-31,15%	-26,38%	-17,81%	
AG-C20:0	54,61%	32,50%	27,54%	19,10%	-54,61%	-32,50%	-27,54%	-19,10%	
AG-C22:0	54,75%	32,71%	27,57%	19,17%	-54,75%	-32,71%	-27,57%	-19,17%	
AG-C22:1	55,08%	33,11%	28,95%	20,75%	-55,08%	-33,11%	-28,95%	-20,75%	
AG-C22:1	55,03%	33,05%	28,84%	20,63%	-55,03%	-33,05%	-28,84%	-20,63%	
AG-C23:0	53,29%	30,52%	25,28%	16,63%	-53,29%	-30,52%	-25,28%	-16,63%	
AG-C24:0	55,59%	33,94%	29,01%	20,81%	-55,59%	-33,94%	-29,01%	-20,81%	
DRMA% Geral	50,66%	26,81%	21,66%	12,28%	-52,50%	-29,44%	-24,49%	-15,58%	

DRMA%* e DR%*: desvios reportados referentes a média de todas as temperaturas avaliados.

Fonte: Do autor (2023).

Avaliando a aplicação dessas equações, percebe-se que os modelos convencionais não geraram resultados satisfatórios na estimativa de densidade. Observa-se, por exemplo, que os valores de DRA% para os diferentes ácidos graxos variaram entre 12,28% e 50,66%, o que inviabilizaria a aplicação destas equações em simulações de processos. Além disso, quando avaliado o DR%, destaca-se que todos os desvios associados assumem valores negativos, ou seja, o modelo subestima os dados experimentais de densidade dos ácidos de interesse (o valor calculado pelo modelo é menor do que o valor experimental). Não obstante, destaca-se que os desvios associados seguiram a ordem de aplicação esperada, uma vez que a transição entre esses modelos está associada a um estudo mais robusto acerca dos parâmetros matemáticos presentes nas equações, visando o atendimento de classes mais extensas de compostos e em diferentes condições operacionais (temperatura e pressão).

De um modo geral, essa deficiência dos modelos convencionais está atrelada à classe de substâncias estudada. Sabe-se, da prática da Engenharia, que as equações cúbicas

tradicionais normalmente geram melhores resultados para estimativa de densidade de hidrocarbonetos ou compostos com baixa polaridade.

Em resumo, para estes modelos avaliados, indica-se a seguinte ordem de utilização: PR (12,28%) > SRK (21,66%) > RK (26,81%) > vdW (50,66%).

Tabela 4.10 – DR%, DRA% e DRMA% para as equações de estado cúbicas tradicionais para os dados sob altas pressões

Acrônimo	DRA%*				DR%*			
	vdW	RK	SRK	PR	vdW	RK	SRK	PR
AG-C6:0	47,40%	22,76%	19,07%	9,38%	-47,40%	-22,76%	-19,07%	-9,38%
AG-C7:0	46,86%	21,94%	18,23%	8,50%	-46,86%	-21,94%	-18,23%	-8,50%
AG-C8:0	46,13%	20,95%	16,80%	6,89%	-46,13%	-20,95%	-16,80%	-6,89%
AG-C10:0	51,01%	28,31%	23,89%	14,81%	-51,01%	-28,31%	-23,89%	-14,81%
AG-C12:0	49,88%	26,65%	22,10%	12,87%	-49,88%	-26,65%	-22,10%	-12,87%
AG-C14:0	51,24%	28,69%	24,23%	15,32%	-51,24%	-28,69%	-24,23%	-15,32%
AG-C16:0	51,47%	29,02%	24,63%	15,81%	-51,47%	-29,02%	-24,63%	-15,81%
DRMA% Geral	49,14%	25,47%	21,28%	11,94%	-49,14%	-25,47%	-21,28%	-11,94%

DRMA%* e DR%*: desvios reportados referentes a média de todas as temperaturas avaliados.

Fonte: Do autor (2023).

De maneira similar ao primeiro banco de dados, nota-se que os modelos tradicionais não são indicados para a estimar a densidade em fase líquida dos ácidos graxos estudados, perante a presença de desvios médios elevados que impossibilitam a aplicação destas equações em práticas de simulações computacionais na Indústria. No entanto, salienta-se que, em geral, os resultados em altas pressões foram mais satisfatórios, com desvios médios inferiores para todas as equações. Uma hipótese atrelada a isso é a quantidade inferior de dados existentes no banco sob altas pressões em relação ao banco sob pressão atmosférica. Isto ocorre pois a faixa de aplicação da temperatura é relativamente curta para os dados a altas pressões, como observado a partir da comparação das colunas “Tmin-Tmax [K]” das Tabelas 3.2 e 3.3. Por outro lado, ainda é possível observar que todas as equações subestimam os dados experimentais, visto que os DR% continuam negativos. Ademais, frisa-se a mesma ordem de utilização indicada anteriormente, com o melhor modelo sendo o de PR, com desvio de 11,94%, e o menos indicado sendo o modelo vdW com erro de 49,14%, enquanto os modelos de RK e SRK apresentam desvios intermediários, 25,47% e 21,28%, respectivamente.

4.3 Avaliação da translação de volume nas equações cúbicas tradicionais

Em um segundo momento, analisou-se as equações de estado cúbicas contendo o conceito de translação de volume para a estimativa da propriedade de interesse, dentre essas Péné-loux-Rauzy-Fréze (1982) (PRF), Ungerer-Batut (1997) (UB), Ahlers-Gmehling (2001) (AG), Lin-Duan (2005) (LD), Pellegrini-Moioli-Gamba-Ceragioli (2012) (PMGC), Nazarzadeh-Moshfeghian (2013) (NM), Forero-Velásquez (2016) (FV) e Shi-Li-Pang (2018) (SLP).

Os resultados encontrados para o desvio relativo absoluto (DRA%) e o desvio relativo médio absoluto (DRMA%) considerando o banco de dados a pressão atmosférica estão dispo-
stos na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – DRA% e DRMA% para modelos baseados na translação de volume para o banco de dados a pressão atmosférica

Acrônimo	PRF	UB	AG	LD	PMGC-SRK	PMGC-PR	NM	FV	SLP
AG-C6:0	3,93%	4,89%	9,27%	0,89%	17,08%	6,97%	2,04%	2,74%	9,86%
AG-C7:0	6,48%	1,47%	8,28%	7,98%	16,33%	6,28%	2,38%	5,73%	10,82%
AG-C8:0	9,02%	1,58%	6,41%	2,74%	15,00%	4,70%	2,30%	9,43%	17,35%
AG-C9:0	1,12%	6,32%	14,55%	3,48%	22,46%	13,19%	6,51%	1,99%	7,00%
AG-C10:0	0,92%	7,50%	15,13%	3,28%	22,90%	13,55%	6,55%	3,07%	7,91%
AG-C11:0	5,98%	1,54%	11,88%	5,57%	20,22%	10,74%	6,16%	8,97%	15,03%
AG-C12:0	5,04%	3,50%	12,43%	4,89%	20,91%	11,38%	6,07%	9,66%	15,20%
AG-C13:0	3,19%	5,01%	15,28%	6,72%	23,47%	14,42%	8,48%	8,52%	12,97%
AG-C14:0	3,41%	5,54%	14,96%	6,75%	23,28%	14,12%	8,32%	10,37%	14,68%
AG-C15:0	3,61%	4,84%	15,97%	8,55%	24,13%	15,21%	9,75%	11,69%	15,85%
AG-C16:0	4,07%	5,24%	15,30%	8,49%	23,65%	14,60%	9,41%	13,93%	17,98%
AG-C17:0	2,26%	6,93%	17,51%	9,61%	25,62%	16,88%	11,09%	13,42%	16,35%
AG-C18:0	3,56%	6,40%	16,13%	9,26%	24,46%	15,53%	10,23%	16,69%	19,69%
AG-C18:1	2,01%	5,89%	18,54%	4,35%	26,43%	17,87%	9,15%	14,81%	13,76%
AG-C18:1	3,05%	5,74%	17,39%	3,14%	25,47%	16,76%	7,95%	16,04%	14,88%
AG-C19:0	2,89%	5,87%	17,81%	11,99%	25,86%	17,23%	12,47%	17,61%	20,79%
AG-C20:0	1,31%	8,00%	19,10%	11,99%	27,07%	18,58%	13,12%	17,72%	19,45%
AG-C22:0	1,42%	8,08%	19,17%	12,97%	27,15%	18,70%	13,67%	21,98%	23,02%
AG-C22:1	0,07%	8,02%	20,75%	8,17%	28,48%	20,23%	12,16%	20,52%	17,20%
AG-C22:1	0,20%	7,95%	20,63%	8,04%	28,38%	20,11%	12,03%	20,67%	17,33%
AG-C23:0	4,74%	5,12%	16,63%	9,91%	24,86%	16,16%	10,78%	28,28%	28,43%
AG-C24:0	0,45%	9,84%	20,81%	13,97%	28,63%	20,38%	15,00%	24,25%	23,31%
DRMA% Geral	4,33%	4,58%	12,41%	5,33%	20,58%	11,05%	5,94%	8,61%	13,70%

DRA%: desvios reportados referentes a média de todas as temperaturas avaliados.

Fonte: Do autor (2023).

Considerando este banco de dados, nota-se que as equações transladadas, de um modo, geraram resultados mais exatos em comparação às equações tradicionais expostas na Tabela 4.9. As exceções encontradas são as correlações AG e SLP, ambas oriundas da equação tradicional de Peng e Robinson (1976), as quais apresentaram um DRMA% ligeiramente inferior àquela obtida pela equação convencional. Isto surpreende, visto que o conceito de translação de volume foi desenvolvido com o objetivo de incluir um fator de correção que reduziria o erro associado à estimativa. Além disso, embora a correlação de PMGC-SRK apresentou um desvio relativo elevado (20,58%), nota-se que este valor é inferior ao gerado pela equação convencional de SRK, que obteve desvio médio de 21,66%.

Perante as equações avaliadas para este banco de dados, indica-se a utilização na seguinte ordem: PRF (4,33%) > UB (4,58%) > LD (5,33%) > NM (5,94%) > FV (8,61%) > PMGC-PR (11,05%) > AG (12,41%) > SLP (13,70%) > PMGC-SRK (20,58%).

Ao fim, aplicou-se as equações cúbicas com translação de volume ao segundo banco de dados, associados aos valores experimentais sob altas pressões, os resultados alcançados pelas estimativas são inseridos na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – DRA% e DRMA% para modelos baseados na translação de volume para o banco de dados sob altas pressões

Acrônimo	PRF	UB	AG	LD	PMGC-SRK	PMGC-PR	NM	FV	SLP
AG-C6:0	4,12%	4,78%	9,40%	0,60%	17,22%	7,32%	2,30%	2,54%	9,05%
AG-C7:0	6,46%	1,66%	8,53%	7,72%	16,53%	6,61%	2,09%	5,46%	10,20%
AG-C8:0	9,17%	1,30%	6,89%	3,15%	15,30%	5,21%	2,57%	9,14%	16,56%
AG-C10:0	1,24%	7,19%	14,83%	3,27%	22,94%	13,75%	6,61%	3,23%	7,69%
AG-C12:0	5,27%	3,29%	12,88%	5,36%	21,26%	11,94%	6,55%	9,48%	14,74%
AG-C14:0	3,68%	5,28%	15,32%	7,09%	23,55%	14,55%	8,68%	10,34%	14,52%
AG-C16:0	4,20%	5,00%	15,81%	8,96%	24,02%	15,13%	9,89%	13,83%	17,93%
DRMA% Geral	5,81%	3,34%	10,27%	4,49%	18,43%	8,74%	4,18%	7,11%	12,88%

DRA%*: desvios reportados referentes a média de todas as temperaturas avaliados.

Fonte: Do autor (2023).

Já com base neste segundo banco de dados, nota-se que as equações transladadas, de um modo, geraram resultados mais exatos em comparação às equações tradicionais aplicadas ao mesmo banco de dados, cujos resultados estão na Tabela 4.10. A única exceção encontrada é para a correlação de SLP, imposta na equação tradicional de Peng e Robinson (1976), cujo DRMA% foi de 12,88% enquanto a de PR foi de 11,94%. De maneira similar, a correlação de PMGC-SRK apresentou um desvio relativo elevado, desta vez igual a 18,43%, mas o valor

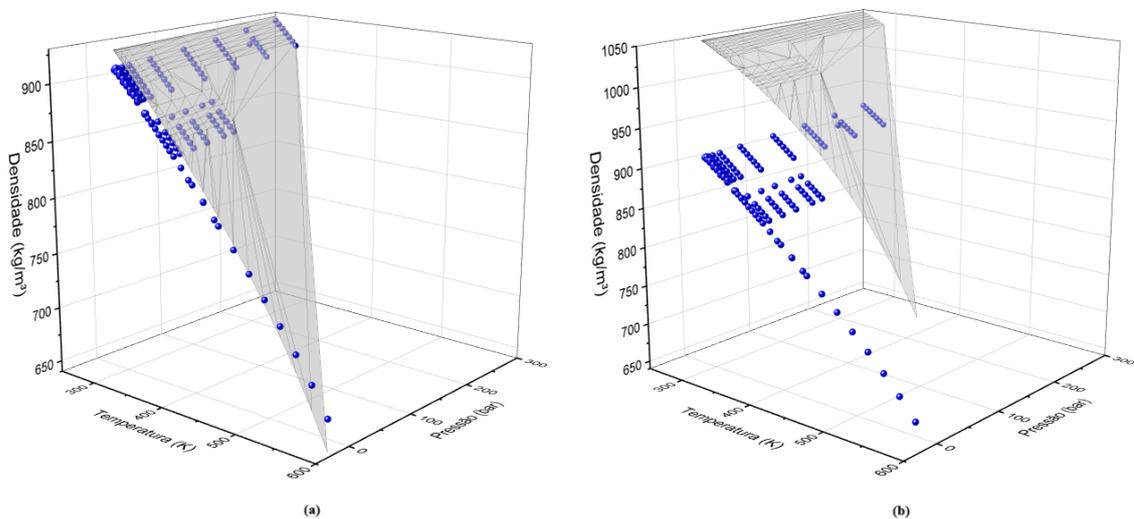
ainda é inferior àquele obtido pelo modelo de SRK, sem a translação de volume, que foi de 21,28%.

Comparando os valores de DRMA% das Tabelas 4.11 e 4.12, observou-se, de forma geral, que para o banco de dados a altas pressões, os desvios foram, em sua maioria, menores do que os dados a pressão atmosférica. Isto viabiliza a utilização destas equações para dados em faixas de temperatura e de pressão em que as substâncias permaneçam no estado líquido.

Diante dos modelos avaliados para este tipo de banco de dados, indica-se a utilização na seguinte ordem: UB (3,34%) > NM (4,18%) > LD (4,49%) > PRF (5,81%) > FV (7,11%) > PMGC-PR (8,74%) > AG (10,27%) > SLP (12,88%) > PMGC-SRK (18,43%).

A Figura 4.1 ilustra a estimativa de densidade em fase líquida para o ácido octanoico (AG-C8:0), a partir da utilização de dois modelos: Ungerer e Batut (1997) e Shi, Li e Pang (2018). Conforme o gráfico, é possível visualizar a acurácia dos modelos para prever o comportamento volumétrico do composto selecionado, concretizando a diferença nos valores de DRMA (%) obtidos – 1,30% para UG e 16,56% para SLP.

Figura 4.1 – Dados experimentais (pontos) e superfícies ($\rho = f(T, P)$) calculadas para o ácido octanoico, de acordo com os modelos: (a) Ungerer-Batut (1997); (b) Shi-Li-Pang (2018).



Fonte: Do autor (2023).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em síntese, o presente trabalho avaliou modelos termodinâmicos para a estimativa da densidade em fase líquida de ácidos graxos presentes na cadeia produtiva do biodiesel. Para tal, foi desenvolvido um banco de dados com 53 ácidos graxos registrados para os quais foram pesquisados dados de densidade em duas bases de dados distintas, a *ThermoLit* do NIST e a *ThermoData* disponível no *software* de simulação computacional ASPEN PLUS. Em ambos os casos, os dados foram oriundos de artigos científicos, nos quais ensaios foram realizados para encontrar a propriedade de interesse. Para a primeira base, buscou-se dados em amplas faixas de temperatura fixando a pressão atmosférica, sendo encontrados 651 dados experimentais para 22 compostos. Em um segundo momento, variou-se tanto a temperatura quanto a pressão, a fim de avaliar dados sob altas pressões (até 200 bar), totalizando 329 dados experimentais de densidade para 7 compostos. A princípio, avaliou-se as correlações empíricas de DIPPR105 e Yaws (2003), visando encontrar os parâmetros de suas equações para cada ácido graxo avaliado. Perante isso, ambas as correlações aqui propostas geraram resultados com um alto nível de confiabilidade, visto que os desvios médios foram de 0,682% e 0,568%, respectivamente. Ademais, avaliou-se equações de estado cúbicas para a estimativa de tal propriedade. Neste contexto, observou-se a validade de aplicar o conceito de translação de volume às equações cúbicas, em amplas faixas de temperatura e de pressão, visto que as equações transladadas possuem desvios menores que as equações tradicionais. Um exemplo é em relação à equação cúbica de Peng e Robinson (1976) que possui um erro relativo médio absoluto de 12,81%, sem a aplicação da correção; enquanto com a modificação proposta por Ungerer e Batut (1997), retorna um desvio de 5,16%. Em concomitância, a aplicação da modificação de Péneloux, Rauzy e Fréze (1982) na equação de Soave, Redlich e Kwong (1972) transforma o desvio médio de 22,14% em 4,92%. Outro ponto de destaque são os desvios do banco de dados a altas pressões, notou-se que a maioria foi menor do que os dados a pressão atmosférica. Por exemplo, para este tipo de banco de dados, a modificação de Ungerer e Batut (1997) está atrelada a um erro de 3,34%, o menor desvio médio observado no presente trabalho. Em suma, a partir da disponibilidade de parâmetros para as equações de DIPPR105 ou Yaws (2003), sugere-se a utilização dessas correlações empíricas, devido menor desvio relativo médio associado. Em casos em que não há parâmetros disponíveis, sugere-se a aplicação de equações de estado cúbicas com translação de volume.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA EMBRAPA DE INFORMAÇÃO TECNOLÓGICA. AGEITEC.

Transesterificação. Disponível em:

<<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>>. Acesso em: 30 set. 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. Painel Dinâmico de Produtores do Biodiesel: matéria-prima. Disponível em:

<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/paineis-e-mapas-dinamicos-de-produtores-de-combustiveis-e-derivados/painel-dinamico-de-produtores-de-biodiesel>. Acesso em: 8 ago. 2023.

AHLERS, J.; GMEHLING, J. Development of an universal group contribution equation of state: I. Prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng–Robinson equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 191, n. 1-2, p. 177-188, 2001.

AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS. **AICHE**. New York, New York. Disponível em: < <https://www.aiche.org/dippr>>. Acesso em: 30 out. 2023.

BALAT, M. Production of biodiesel from vegetable oils: a survey. **Energy Sources, Part A**, v. 29, n. 10, p. 895-913, 2007.

BALED, H. et al. Prediction of hydrocarbon densities at extreme conditions using volume-translated SRK and PR equations of state fit to high temperature, high pressure PVT data. **Fluid Phase Equilibria**, v. 317, p. 65-76, 2012.

BANIPAL, T. S.; GARG, S. K.; AHLUWALIA, J. C. Densities of some higher alkan-1-ol acids at temperatures from 343.15 K to 373.15 K and at pressures up to 9 MPa. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 24, p. 729-735, 1992.

BRITO, Y. C. **Esterificação e Transesterificação em Presença de Complexos de Titânio e Zircônio**. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Maceio, p. 71. 2008.

CARRARETTO, C.; et al. Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations. **Energy**, v. 29, p. 2195–2211, 2004.

CARVALHO, C. H. R. Emissões relativas de poluentes do transporte motorizado de passageiros nos grandes centros urbanos. Brasília: IPEA, 2011.

DE SANT, Ana HB; UNGERER, P.; DE HEMPTINNE, J. C. Evaluation of an improved volume translation for the prediction of hydrocarbon volumetric properties. **Fluid Phase Equilibria**, v. 163, n. 1, p. 163-163, 1999.

DORTMUND DATA BANK. **DDBST GmbH**: Oldenburg, Germany. Disponível em: <www.ddbst.com>. Acesso em: 30 out. 2023.

FERREIRA, V. P. K. P. Avaliação de equações de estado cúbicas para o cálculo da massa específica de ésteres e biodieseis em ampla faixa de temperatura e pressão. 2022. Monografia

(Bacharel em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, Rio Grande do Norte.

FIGUEIREDO, N. M.; EVANGELISTA, N. S. Avaliação de Modelos Termodinâmicos para Estimativa de Temperatura Normal de Ebulição e Propriedades Críticas de Ácidos Graxos. In: XXXIII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFLA. 2020. Lavras. **Anais Eletrônicos**.

FORERO, L. A.; VELÁSQUEZ, J. A. A generalized cubic equation of state for non-polar and polar substances. **Fluid Phase Equilibria**, v. 418, p. 74-87, 2016.

GAZZONI, D. L. Balanço de emissões de CO₂ por biocombustíveis no Brasil: histórico e perspectivas. **Embrapa Soja**, p.108, 2014. 2.ed. – Londrina.

HEYEN, G. A cubic equation of state with extended range of application. **Chemical Engineering Thermodynamics**, SA Newman, v. 175, 1980.

LE GUENNEC, Y. et al. Note on the properties altered by application of a Pénélox-type volume translation to an equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 419, p. 88-95, 2016.

JI, W. R.; LEMPE, D. A. Density improvement of the SRK equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 130, n. 1-2, p. 49-63, 1997.

LIN, H.; DUAN, Y. Y. Empirical correction to the Peng–Robinson equation of state for the saturated region. **Fluid Phase Equilibria**, v. 233, n. 2, p. 194-203, 2005.

LUQUE, R. et al. Biofuels: a technological perspective. **Energy & Environmental Science**, v. 1, p. 542–564, 2008.

MARTIN, Joseph J. Cubic equations of state-which? **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 18, n. 2, p. 81-97, 1979.

MATOS, D. S. S. O. **Proposta de procedimento para análise de desempenho de uma coluna de destilação em uma unidade petroquímica na produção de eteno**. Tese (Mestrado profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 109. 2017.

MOURÃO, L. R. O. Relatório final do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC-CNPq/UFLA. 2022. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais.

NAZARZADEH, M.; MOSHFEGHIAN, M. New volume translated PR equation of state for pure compounds and gas condensate systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 337, p. 214-223, 2013.

NIST. NIST Livro de Química na Web. Disponível em:
<<https://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 20 set. 2023.

NOGUEIRA, L.A.H. Does biodiesel make sense? **Energy**, v.36, p.3659-3666, 2011.

NUNES, H. **Modelagem de dados de equilíbrio para misturas de CO₂ e hidrocarbonetos leves sob altas pressões**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2016.

PEIXOTO, A. C. **Avaliação de diferentes equações de estado cúbicas aplicadas ao equilíbrio líquido vapor de misturas binárias**. Tese (Bacharelado em Engenharia Química). Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2020.

PELLEGRINI, L. A. et al. Prediction of volumetric properties of fluids for oil and gas applications. **Fluid Phase Equilibria**, v. 317, p. 52-58, 2012.

PÉNELOUX, A.; RAUZY, E.; FRÉZE, R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 8, n. 1, p. 7-23, 1982.

PENG, D.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976.

PITZER, Kenneth S. **Origin of the acentric factor**. 1977.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNEL, J. P. **The Properties of Gases And Liquids**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KARN, M. G. A.; NETO, P. R. C. N.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do Biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Química Nova*, v.32, n.3, p. 793-808, 2009.

REDLICH, O.; KWONG, J. NS. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. **Chemical Reviews**, v. 44, n. 1, p. 233-244, 1949.

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

SHI, J.; LI, H. A.; PANG, W. An improved volume translation strategy for PR EOS without crossover issue. **Fluid Phase Equilibria**, v. 470, p. 164-175, 2018.

SILVA, N. S.; et al.; Aproveitamento de Co-produtos da Cadeia Produtiva do Biodiesel de Mamona. **Exacta**. São Paulo, v. 8, n. 3, 2010.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197-1203, 1972.

SPENCER, C.F.; DANNER, R. P. Prediction of bubble-point density of mixtures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 18, n. 2, p. 230-234, 1973.

TERRON, L.R. **Termodinâmica Química Aplicada**. 1. ed., São Paulo: Manole, 2009.

TWU, C. H.; CHAN, H. Rigorously universal methodology of volume translation for cubic equations of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 12, p. 5901-5906, 2009.

UNGERER, P.; BATUT, C. Prédiction des propriétés volumétriques des hydrocarbures par une translation de volume améliorée. **Revue de l'institut Français du Pétrole**, v. 52, n. 6, p. 609-623, 1997.

VAN DER WAALS, J. D. **Over de Continuïteit van den Gas-em Vloeistofoestand**. Sijthoff, 1873.

VALDERRAMA, Jose O. The state of the cubic equations of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1603-1618, 2003.

VONG, W.-T.; TSAI, F. N. Densities, Molar Volumes, Thermal Expansion Coefficients, and Isothermal Compressibilities of Organic Acids from 293.15 K to 323.15 K and at Pressures up to 25 MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 42, p. 1116-1120, 1997.

WARD, T. L.; SINGLETON, W. S. Physical Properties of Fatty Acids. II. Some Dilatometric and Thermal Properties of Palmitic Acid. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 56, p. 696–698, 1952.

YAWS, C L.; GABBULA, C. **Yaws' Handbook of thermodynamic and physical properties of chemical compounds**. Knovel Corporation, New York, NY, 2003.