



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

VITOR PETTE KOVET PEREIRA FERREIRA

AVALIAÇÃO DE EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS PARA O CÁLCULO DA
MASSA ESPECÍFICA DE ÉSTERES E BIODIESEIS EM AMPLA FAIXA DE
TEMPERATURA E PRESSÃO

MOSSORÓ

2022

VITOR PETTE KOVET PEREIRA FERREIRA

AVALIAÇÃO DE EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS PARA O CÁLCULO DA MASSA
ESPECÍFICA DE ÉSTERES E BIODIESEIS EM AMPLA FAIXA DE TEMPERATURA E
PRESÃO

Monografia apresentada à Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como requisito
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

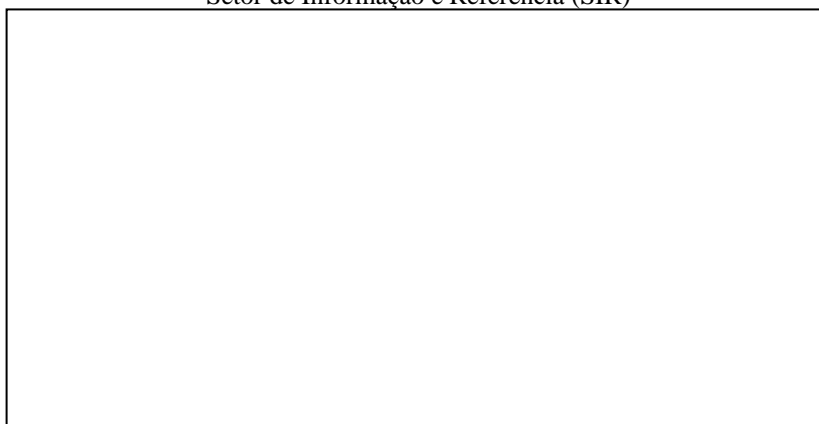
Orientador: Prof. Dr. Frederico R. do Carmo

MOSSORÓ

2022

©Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Central Orlando Teixeira (BCOT)
Setor de Informação e Referência (SIR)

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for the entry of CIP (International Cataloguing in Publication) data.

Bibliotecário-Documentalista
Nome do profissional, Bib. Me. (CRB-15/10.000)

VITOR PETTE KOVET PEREIRA FERREIRA

AVALIAÇÃO DE EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS PARA O CÁLCULO DA MASSA
ESPECÍFICA DE ÉSTERES E BIODIESEIS EM AMPLA FAIXA DE TEMPERATURA E
PRESSÃO

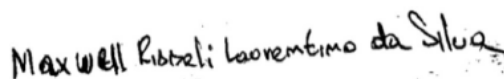
Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como requisito
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Defendida em: 17/06/2022.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Frederico R. do Carmo (UFERSA)
Presidente



Me. Maxwell Risseli Laurentino da Silva (UFRN)
Membro Examinador



Me. Alanderson A. Araújo Alves (UFC)
Membro Examinador

José Lopes de Melo (avô) e Maria Valda de Sena Santos (tia) (In Memoriam).

À minha família e amigos

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me proporcionar a força de vontade, determinação e persistência nessa árdua caminhada de longos cinco anos de desafios constantes dentro e fora da universidade. Agradeço também à minha família (minha mãe, Sebastiana Pereira, e meus irmãos Davi Elson Pereira Ferreira e Israel Klisman Pereira Ferreira), por todo o carinho e incentivo para que eu não desistisse dos meus sonhos.

Agradeço também aos meus avós maternos, Francisca das Chagas Queiroz e José Lopes de Melo (*in Memoriam*), por todos os conselhos, carinho e suportes fornecidos para encarar a vida real em outra cidade desde muito novo.

Agradeço também a todos os meus amigos próximos (Eduardo Rodrigues, Gabriel Almeida, Gabriel Melo, Lucas Cláudio, Lucas Romério, Thiago Lima e Tertuliano Petter), que sempre deixaram claro, para mim, do que eu sou capaz de fazer e que eu conseguiria alcançar meus objetivos independentemente dos obstáculos.

Agradeço imensamente àqueles que tenho como irmãos (Eduardo Rodrigues e Gabriel Almeida), por acompanharem de perto, sob o mesmo teto, esta minha trajetória e também por toda a ajuda recebida dos mesmos para que eu sempre conseguisse seguir em frente.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP no 50/2015, por todo o apoio financeiro ao projeto.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo, deixo os meus sinceros agradecimentos por ter me acolhido no início do curso e concedido seu tempo para repassar seus conhecimentos para mim. E a todos os professores do curso de Engenharia Química da UFERSA, por me passarem seus conhecimentos com grande entusiasmo.

Finalmente, agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho e conclusão do curso.

“Não se pode aprender nada de uma lição que não venha acompanhada da dor, já que não se pode conseguir nada sem um sacrifício. Mas quando se aguenta essa dor e a supera, as pessoas conseguem um coração forte que não perde para nada. Sim, um coração como o aço.”

Fullmetal Alchemist

RESUMO

A massa específica é uma das principais propriedades para simulações e projetos de equipamentos – como reatores químicos, bombas, decantadores e trocadores de calor. As equações de estado cúbicas (EdECs) são amplamente utilizadas nas etapas de pesquisa e desenvolvimento de novos projetos ou otimização dos já existentes. Entretanto, estas equações não são recomendadas para a estimativas da massa específica na fase líquida, sendo necessário o uso de correlações de translação de volume (CTVs) para reduzir as imprecisões. Nos últimos anos, o biodiesel ganhou bastante notoriedade no mercado nacional e internacional, principalmente por ser renovável e apresentar um ciclo de carbono fechado. Neste trabalho, as principais EdECs (Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson) utilizadas em simulação de processos e CTVs encontradas na literatura foram avaliadas na predição da massa específica de ésteres graxos e biodiesel (mistura desses compostos). Para isso, desenvolveu-se um banco de dados experimentais de ésteres e biodieseis, em variadas temperatura e pressões. No total, foram utilizados 4.922 dados experimentais de 38 ésteres e 2.464 dados experimentais de 14 biodieseis. Os parâmetros estatísticos utilizados foram o Desvio Relativo Absoluto Médio (%DRAM) e o Desvio Médio Absoluto (DMA) e o Desvio Relativo Médio (%DRM). Os modelos que apresentaram os melhores resultados para ésteres puros foram: Peng-Robinson com a CTV de Lin e Duan (DMAR = 3,00%), para dados à pressão atmosférica; Peng-Robinson sem CTV (DMRA = 4,99%), para condições de altas pressões. Para biodieseis, os melhores modelos foram: à pressão ambiente, o modelo PR-NM (%DMAR = 3,98%, DAM = 13,24 cm^3/mol e DMR = 4,15), seguido de PR-FV (%DMAR = 5,21%, DAM = 17,68 cm^3/mol e DMR = -3,66; e o modelo PR-FV (%DMAR = 3,88%, DAM = 12,93 cm^3/mol e DMR = -3,37), seguido de PR-LD (%DMAR = 4,04%, DAM = 13,53 cm^3/mol e DMR = -4,47) para baixa e altas pressões.

Palavras-chave: Biodiesel. Massa específica. Equação de Estado Cúbica. Translação de Volume.

ABSTRACT

Density is one of the main properties used in equipment's simulation and design – like chemical reactors, pumps, decanters, and heat exchangers. Cubic equation of states (CEOS) are widely used in the research and development stages of new projects and optimization of existing ones. However, these equations are not recommended for liquid densities estimations, requiring the use of volume translation correlations (VTC) to reduce inaccuracies. In recent years, biodiesel has gained a lot of notoriety in the national and international market, mainly due it is renewable and presents a closed carbon cycle. In this work, the main CEOS (Soave-Redlich-Kwong and Peng-Robinson) used in process simulations and VTCs found in the literature were evaluated in the prediction of the density of fatty esters and biodiesel (mixtures of fatty esters). For this, an experimental density database of esters and biodiesel was developed in a wide range of temperature and pressure. In total, 4,922 experimental data from 38 esters and 2,464 experimental data from 14 biodiesels were used. The statistical parameters used were the Average Absolut Relative Deviation (%AARD), the Average Absolute Deviation (AAD) and the Average Relative Deviation (ARD). The models that showed the best results for pure esters were: Peng-Robinson with Lin and Duan's CTV (%AARD = 3.00%), for atmospheric pressure; Peng-Robinson without CTV (%AARD = 4.99%), for high pressures. For biodiesel the best models were: at low pressure, the PR-NM model (%DMAR = 3.98%, DAM = 13.24 cm³/mol and DMR = 4.15), followed by PR-FV (%DMAR = 5.21%, DAM = 17.68 cm³/mol and DMR = -3.66; and the PR-FV model (%DMAR = 3.88%, DAM = 12.93 cm³/mol and DMR = -3.37), followed by PR-LD (%DMAR = 4.04%, DA 13.53 cm³/mol and DMR = -47) for low and high pressures.

Keywords: Biodiesel. Density. Equation of State. Volume Translation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo do biodiesel.....	13
Figura 2 – Reação de transesterificação.	17
Figura 3 – Principais matérias-primas utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel.	19
Figura 4 – Metodologia utilizada para o desenvolvimento do banco de dados.....	24
Figura 5 – Massa específica do etil tetradecanoato em função da temperatura à pressão atmosférica.....	25
Figura 6 – Desvio médio absoluto relativo (%DMAR) para ésteres à pressão atmosférica. ...	33
Figura 7 – Volume molar experimental vs. volume calculado para o caproato de metila à pressão atmosférica.....	355
Figura 8 – Desvio médio absoluto relativo (%DMAR) para ésteres em altas pressões.	366
Figura 9 – Distribuição dos desvios relativos com a pressão para os ésteres avaliados.....	367
Figura 10 – Desvio médio absoluto relativo (%DMAR) para biodieseis.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.	18
Tabela 2 – Modelos analisados neste trabalho.	26
Tabela 3 – Parâmetros característicos das equações cúbicas SRK e PR.	27
Tabela 4 – Resumo do banco de dados experimentais de ésteres.	30
Tabela 5 – Resumo do banco de dados experimentais de biodieseis.	32
Tabela 6 – Análise estatística da massa específica dos ésteres graxos à pressão atmosférica.	34
Tabela 7 – Análise estatística da massa específica dos ésteres graxos a altas pressões.	365
Tabela 8 – Análise estatística para os biodieseis à pressão ambiente.	387
Tabela 9 – Análise estatística para os biodieseis sob variadas pressões.	389

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	Objetivo geral.....	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1	Biodiesel	17
3.2	Equações de estado cúbicas e o conceito de translação de volumes.....	20
4	METODOLOGIA	24
4.1	Desenvolvimento do banco de dados.....	24
4.2	Equações de estado cúbicas e correlações de translação de volume avaliadas.....	25
4.3	Cálculo do volume molar.....	26
4.4	Análise estatística.....	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1	Banco de dados experimentais.....	30
5.2	Ésteres graxos	33
5.3	Biodieseis.....	37
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	40
	REFERÊNCIAS	41
	ANEXO I – DESCRIÇÃO DAS REFERÊNCIAS DO BANCO DE DADOS DE ÉSTERES E BIODIESEIS	45

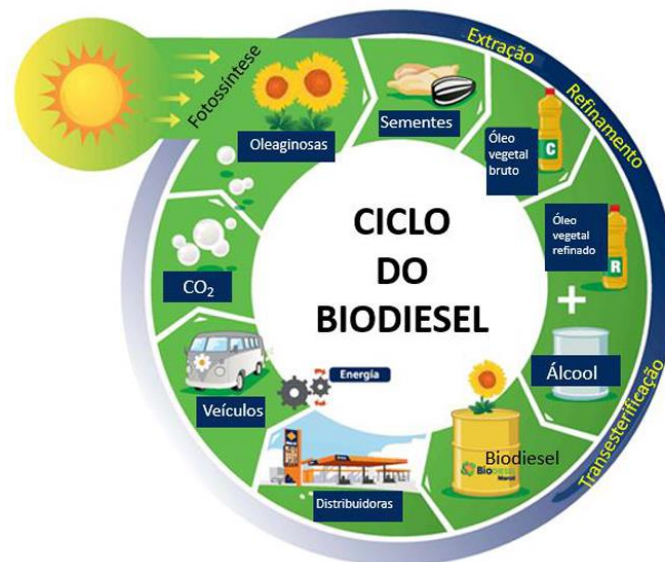
1 INTRODUÇÃO

Com a promulgação da Lei nº 13.576/2017 (BRASIL, 2017), instaurou-se a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), que é uma política de Estado que reconhece o papel estratégico dos biocombustíveis na matriz energética brasileira, em relação à segurança energética, mitigação de emissões dos gases causadores do efeito estufa e em relação ao mercado. O RenovaBio tem como objetivos:

- fornecer uma importante contribuição para o cumprimento dos compromissos nacionalmente determinados pelo Brasil no âmbito do Acordo de Paris;
- promover a adequada expansão dos biocombustíveis na matriz energética nacional, com ênfase na regularidade do abastecimento de combustíveis; e
- assegurar a previsibilidade para o mercado de combustíveis, induzindo ganhos de eficiência energética e de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa na produção, comercialização e uso dos combustíveis.

Devido à crescente popularidade e necessidade dos biocombustíveis, a indústria do biodiesel passou a ter incentivos para a produção de maiores volumes, pois, comparado ao diesel à base de petróleo, o biodiesel tem um perfil de combustão mais favorável – com baixas emissões de monóxido de carbono (CO), material particulado e hidrocarbonetos não queimados. Além disso, a produção de biodiesel em larga escala, promove o uso de plantios para a produção da matéria-prima, fazendo com que haja maior reciclagem de dióxido de carbono (CO₂) pela fotossíntese (AL-ZUHAIR, 2012), um vez que o biodiesel apresenta um ciclo fechado de carbono, como ilustrado na Figura 2.

Figura 1 – Ciclo do biodiesel.



Fonte: Scaburi (2017).

Uma das desvantagens do biodiesel em relação ao diesel de petróleo, é a sua produção comercial ser de 1,5 a 3 vezes mais onerosa. Um dos fatores que mais contribui para o alto custo da produção de biodiesel é o elevado custo do óleo vegetal, que é utilizado como matéria-prima, o qual pode responder por 75% do custo final do biodiesel. (ATABANI *et al.*, 2012; CANAKCI; VAN GERPEN, 2001; DEMIRBAS, 2009)

O conhecimento preciso de propriedades termodinâmicas dos componentes do biodiesel é uma ferramenta importante para estudar a viabilidade de novas matérias-primas para o biodiesel ou combinações otimizadas entre biodieseis diferentes ou biodiesel e diesel. (GARCÍA *et al.*, 2012; SILVEIRA *et al.*, 2014; SU *et al.*, 2011).

Além disso, o conhecimento das propriedades físicas dos componentes que formam o biodiesel é fundamental para: (a) projeto de equipamentos para a produção de biodiesel: trocadores de calor, reatores químicos, destiladores, bombas etc.; (b) modelagem e simulação de novos processos de produção e purificação; (c) modelagem e simulação de injeção de combustível em motores diesel; (d) modelagem e simulação de combustão do biodiesel ou *blends* em motores diesel; e (e) formulação ótima entre diferentes biodieseis ou biodiesel e diesel, que é influenciada, entre outras variáveis, por condições ambientes, disponibilidade de matéria-prima na região e custo. Porém, existe um fator limitante quando se trata de simulação para ésteres e/ou biodieseis: a escassez de dados experimentais disponíveis na literatura. Em geral, softwares de simulação utilizam correlações propostas a partir de um número limitado de ponto de dados (SAXENA; JAWALE; JOSHIPURA, 2013).

Quando se necessita de uma propriedade de um componente, existem três maneiras de obtê-la: (a) consultando banco de dados ou fontes bibliográficas, (b) obtendo-se através de ensaios laboratoriais ou (c) aplicando métodos preditivos (CUNICO *et al.*, 2013). Vale destacar que a obtenção de dados de maneira experimental é o método mais complicado, visto que a aquisição dos equipamentos demanda custos elevados, podendo se tornar, dependendo da ocasião, economicamente inviável. Portanto, a escolha de outros caminhos para a estimativa de propriedades pode ser melhor, sobretudo a utilização de modelos preditivos. Porém, a utilização deste último deve ser feita com bastante cautela, visto que é preciso selecionar, de forma precisa, os modelos que possuem a melhor confiabilidade possível de seus dados estimados.

A massa específica de uma substância é definida pela razão entre a massa e volume de uma amostra. Esta propriedade física é utilizada para calcular o volume preciso de combustível necessário para o processo de combustão. O sistema de injeção de motores Diesel, formado por uma bomba de alta pressão e injetores, insere no cilindro um volume de combustível, o qual é calculado pela unidade de controle do veículo a depender da potência requerida. A massa específica do combustível afeta principalmente a pulverização e a distribuição da razão de equivalência na combustão. Além disso, é uma das principais propriedades para o projeto de equipamentos, como reatores químicos, bombas e trocadores de calor. (LAPUERTA; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ; ARMAS, 2010; PRATAS *et al.*, 2011; VERDUZCO, 2013)

Uma das formas mais utilizadas pela indústria petroquímica para a obtenção da massa específica de fluidos em simulação de processos é a partir de equações de estado cúbicas (EdECs), sendo as equações SRK (REDLICH; KWONG, 1949; SOAVE, 1972) e PR (PENG; ROBINSON, 1976) as mais populares. Em geral, a utilização de EdECs para a obtenção da massa específica não retorna resultados satisfatórios quando o componente está na fase líquida. Com isso, faz-se necessário o uso de correlações de translação de volume (CTVs), as quais “corrigem” os valores obtidos pelas EdECs.

O conceito de translação de volume foi sugerido por Martin (1979) e desenvolvido por Péneloux, Rauzy e Fréze (1982). Basicamente, os autores propuseram um fator de correção, nomeado de volume de translação (c), a ser subtraído do volume calculado pela EdEC. A estimativa do volume de translação é uma prática comum entre os engenheiros de reservatório e processos, mas deve-se ter cautela ao realizar esta prática, pois valores sem sentido físico podem ser obtidos para outras propriedades funções da massa específica, como capacidade calorífica isobárica e velocidade do som.

A fim de avaliar a predição da massa específica de ésteres graxos (componentes que formam o biodiesel) e de biodieseis, neste trabalho, foram avaliadas as principais EdECs

utilizadas em simuladores de processos, a saber: Soave-Redlich-Kwong (REDLICH; KWONG, 1949; SOAVE, 1972) e Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976), juntamente com as correlações de translação de volume mais utilizadas – Pénélox, Rauzy e Fréze (1982), Ungerer e Batut (1997), Lin e Duan (2005), Nazarzadeh e Moshfeghian (2013) e Forero e Velásquez (2016). Para isso, foram utilizados 4.922 dados experimentais de 38 ésteres e 2.464 dados experimentais de 14 biodiéseis em ampla faixa de temperatura e pressão. Para tal avaliação, os parâmetros estatísticos utilizados foram o Desvio Relativo Absoluto Médio (%DRAM), o Desvio Médio Absoluto (DMA) e o Desvio Relativo Médio (%DRM).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar as principais equações de estado cúbicas juntamente com suas respectivas correlações de translação de volume para o cálculo da massa específica de ésteres e biodieseis em amplos intervalos de temperatura e pressão.

2.2 Objetivos específicos

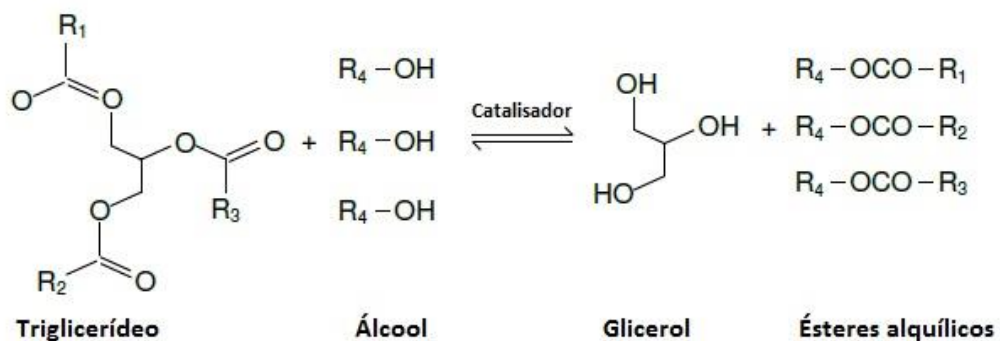
- Desenvolver um banco de dados experimentais de massa específica de ésteres e biodieseis em ampla faixa de temperatura e pressão.
- Desenvolver um simulador capaz de comparar os resultados calculados para os ésteres e biodieseis.
- Identificar os melhores modelos para o cálculo da massa específica de ésteres e biodieseis.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível composto por uma mistura de ésteres e obtido industrialmente, principalmente, através da reação de transesterificação entre uma fonte de triglicerídeo – seja gorduras animais, óleos vegetais e óleos utilizados para cocção de alimentos – com um álcool de cadeia curta (como o metanol ou o etanol), na presença de um catalisador. O principal subproduto do processo é a glicerina, utilizada por empresas de cosméticos ou como fonte de calor (DO CARMO, 2014). A Figura 3 representa a reação de transesterificação de um triglicerídeo.

Figura 2 – Reação de transesterificação.



De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP), por meio da Resolução ANP n°45/2014 (BRASIL, 2014) o produto principal somente pode ser comercializado como biodiesel, após passar por processos de purificação para adequação à especificação da qualidade, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão (ciclo Diesel).

De uma maneira geral, o biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer tipo de óleo vegetal ou gordura animal, porém não é recomendado, visto que a viabilidade de cada matéria-prima depende não só de suas competitividades técnicas, econômicas e socioambientais, mas também de importantes aspectos agrônômicos, a saber: teor de óleos vegetais; produtividade por unidade de área; equilíbrio agrônômico e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta; atenção a diferentes sistemas produtivos; o ciclo da planta (sazonalidade); e sua adaptação territorial, atendendo a diferentes condições edafoclimáticas (relativos a clima e solo) (TOMA, 2009).

Mundialmente, a produção de biodiesel ocorre a partir de diversos tipos de oleaginosas, com destaque para soja, colza, girassol, pinhão manso, amendoim, algodão, dendê, milho e outros grãos que dependem do clima e condições de cada país produtor. Alguns exemplos de matérias-primas para a produção de biodiesel são apresentados na Tabela 1.

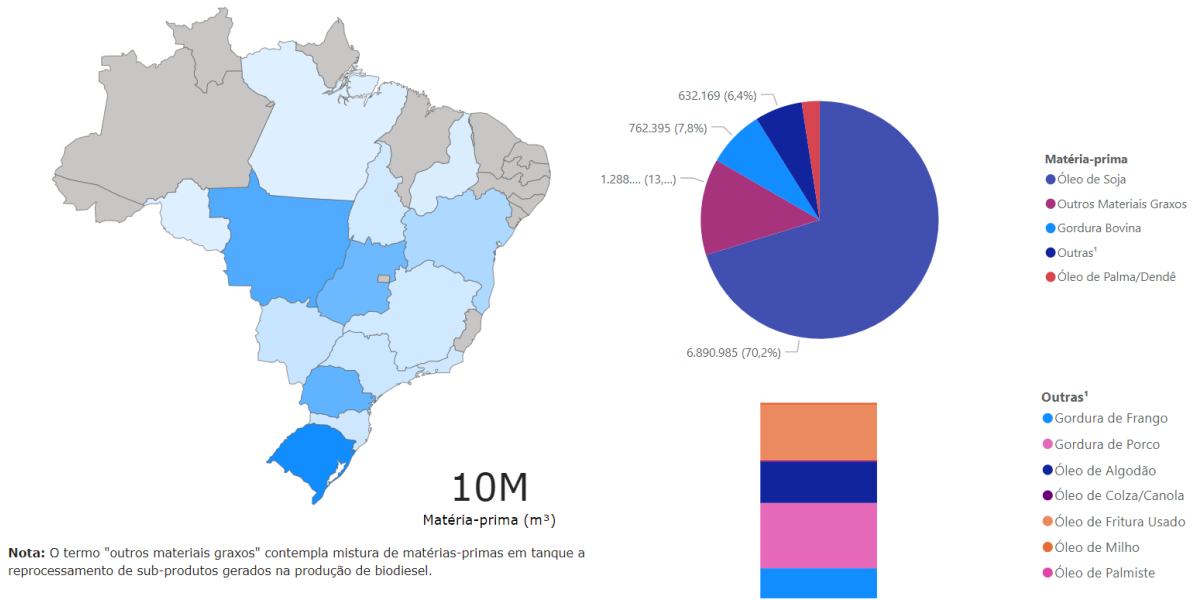
Tabela 1 – Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.

Óleos vegetais comestíveis	Óleos vegetais não-comestíveis	Origem animal	Outras fontes
Soja	<i>Jatropha curcas</i>	Banha de porco	Bactérias
Açafrão-bastardo	Mahua (<i>Madhuca indica</i>)	Sebo bovino	Algas (cianobactérias)
Farelo de arroz	Pongamia	Gordura de aves	Choupo
Cevada	Camelina	Óleo de peixe	Fungos
Gergelim	Algodão		
Amendoim	Karanja		
Sorgo	Cumarú		
Trigo	<i>Cynara cardunculus</i>		
Milho	<i>Abutilon muticum</i>		
Coco	Neem		
Canola	Jojoba		
Palma	Acácia-branca		
Girassol	Semente do Tabaco		
Café	Semente do maracujá		
Mamona			

Fonte: Atabani *et al.* (2012).

O Brasil apresenta diversidade de climas e aptidão agrícola que favorece a produção das oleaginosas de todo tipo (OLIVEIRA *et al.*, 2017). A principal matéria-prima para a produção de biodiesel no Brasil é a soja, representando 70% do total utilizado em 2021, o sebo bovino ocupa a segunda colocação, com cerca de 7,8% do total produzido em 2021. Na Figura 5 é apresentada a distribuição percentual das principais matérias-primas utilizadas no Brasil em 2021.

Figura 3 – Principais matérias-primas utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel.



Fonte: BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. **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-mapa-dinamicos-de-produtores-de-combustiveis-e-derivados/painel-dinamico-de-produtores-de-biodiesel>. Acesso em: 3 ago. 2022.

No Brasil, a mistura do biodiesel ao diesel fóssil teve início em 2004 em caráter experimental e, entre 2005 e 2007, no teor de 2% de biodiesel em volume, a comercialização passou a ser voluntária. Com a promulgação da Lei nº 11.097/2005 (BRASIL, 2005), mais especificamente em seu artigo 2º, a mistura de 2% (B2)¹ passou a ser obrigatória em todo território nacional a partir de janeiro de 2008.

Em 2010, O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) antecipou em três anos a meta estabelecida pela Lei nº 11.097/2005, elevando o percentual para 5%, tornando o B5 obrigatório. No ano de 2014, a mistura obrigatória passou a ser de 6% de biodiesel (B6), seguindo para o B7 logo em seguida. Com a Lei nº 13.263/2016 (BRASIL, 2016), os prazos obrigatórios para as misturas B8, B9 e B10 foram estabelecidos. Em março de 2017, o B8 passou a ser utilizado no Brasil e, em março de 2018, passou a vigorar o B10.

Por meio da Resolução CNPE nº 16/2018 (BRASIL, 2018), um cronograma de evolução da mistura obrigatória de biodiesel em 1 ponto percentual ao ano foi estabelecido. A meta do dispositivo era alcançar o B15 em 2023. Porém, por conta da pandemia de Sars Covid-19, aumento das commodities – como a soja, principal matéria-prima utilizada para produção de

¹ A sigla BX indica o volume percentual de biodiesel no diesel comercializado no Brasil, sendo o X o valor referente de biodiesel na mistura.

biodiesel no Brasil – e desvalorização cambial, o teor de biodiesel foi reduzido para 10% no ano de 2022².

3.2 Equações de estado cúbicas e o conceito de translação de volumes

van der Waals (vdW) propôs a primeira equação de estado cúbica (EdEC) que apresentou resultados qualitativos satisfatórios para a previsão do equilíbrio líquido-vapor. Mesmo não sendo muito precisa para a maioria das aplicações, esta EdEC deve ser mencionada, pois foi pioneira para o desenvolvimento de boas equações de estado cúbicas ao longo dos anos. A equação vdW e as muitas modificações que agora estão disponíveis podem ser generalizadas como apresentado a seguir:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + d) + c(V - d)} \quad (1)$$

Em que a , b , c e d são parâmetros característicos de cada EdEC, podendo ser função da temperatura ou de algumas propriedades dos fluidos, como o fator acêntrico; P é a pressão; R é a constante dos gases; T é a temperatura e V é o volume molar.

A primeira EdEC a apresentar resultados quantitativos satisfatórios, especialmente para a transição líquido-vapor foi a proposta por Redlich e Kwong (1949), cuja forma é apresentada pela Equação 2:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a_c \alpha(T)}{V(V + b)} \quad (2)$$

Em que $\alpha(T) = 1/T^{0,5}$; $a_c = 0,42748R^2T_c^{2,5}/P_c$; $b = 0,08664RT_c/P_c$; T_c é a temperatura crítica; P_c é a pressão crítica e ω é o fator acêntrico.

Soave (1972) propôs uma melhoria na equação proposta Redlich e Kwong (1949), a qual consistiu em uma equação para o parâmetro α em função da temperatura reduzida e do fator acêntrico, mantendo os outros termos da equação em sua forma original. Popularmente conhecida como equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK), sua forma é a seguinte:

² VERDÉLIO, A. Presidente aprova mistura de 10% de biodiesel no óleo diesel: teor da mistura vale para todo o ano de 2022. **AgênciaBrasil**, Brasília, 17 dez. 2021. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2021-12/presidente-aprova-mistura-de-10-de-biodiesel-no-oleo-diesel>. Acesso em: 3 ago. 2022.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(T_r, \omega)}{V(V+b)} \quad (3)$$

Em que $a = 0,4278R^2T_c^2/P_c$; $b = 0,0867RT_c/P_c$; $\alpha(T_r, \omega) = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2$; $m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$; T_c é a temperatura crítica; e P_c é a pressão crítica.

Peng e Robinson (1976) melhoraram a equação proposta por Soave (1972), por meio de novos parâmetros para $\alpha(T_r, \omega)$ e modificando o termo atrativo – segundo termo do lado direito da Equação 3. Segundo Valderrama (2003), tais mudanças permitiram que este modelo apresentasse resultados mais acurados para o volume de líquidos e melhores representações do equilíbrio líquido-vapor para muitas misturas. A equação de Peng-Robison (PR) apresenta o seguinte equacionamento:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(T_r, \omega)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (4)$$

Em que $a = 0,45724R^2T_c^2/P_c$; $b = 0,07780RT_c/P_c$; $\alpha(T_r, \omega) = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2$; $m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$.

Apesar de serem bastante utilizadas em projeto de processos químicos, em especial na indústria de petróleo e gás natural, de uma maneira geral, as equações de estado cúbicas não apresentam resultados satisfatórios para predições do volume molar de líquidos. Neste sentido, Martin (1979) sugeriu o conceito de translação de volume, o qual foi desenvolvido por Pénélox, Rauzy e Fréze (1982). O método consiste em uma correção no volume calculado pela EdEC, como mostrado na Equação 5.

$$V_{cor} = V_{EdEC} - c \quad (5)$$

Em que V_{cor} é o volume molar corrigido, V_{EdEC} é o volume molar calculado pela equação de estado e c é o fator de correção. O fator de correção de volume é normalmente obtido a partir de vários pontos de dados experimentais.

Pénélox, Rauzy e Fréze (1982) propuseram uma correlação para c acoplado à equação de estado cúbica SRK, de acordo com a Equação 6.

$$c = \frac{0,40768RT_c}{P_c}(0,29441 - Z_{RA}) \quad (6)$$

Em que Z_{RA} é o fator de compressibilidade de Rackett, o qual pode ser estimado pela seguinte equação:

$$Z_{RA} = 0,2908 - 0,099\omega + 0,04\omega^2 \quad (7)$$

Outros métodos de translação de volumes foram propostos nas últimas décadas, sendo estes principalmente recomendados para calcular comportamento de fases e volumétrico de misturas de hidrocarbonetos e fluidos de reservatórios de petróleo (VALDERRAMA, 2003). Ressalta-se que essas correlações foram propostas para cálculos de hidrocarbonetos, compostos polares e apolares, regiões saturadas, e componentes puros, e que há uma carência na literatura quando se trata de obtenção de massa específica com foco em ésteres graxos. Além da correlação proposta por Péneloux, Rauzy e Fréze (1982), as seguintes correlações foram analisadas neste trabalho:

Ungerer e Batut (1997)

$$c(T) = (0,023 - 0,00056MM)T + (-34,5 + 0,4666)MM \quad (8)$$

Lin e Duan (2005)

$$c(T) = C_c f(T_r) \quad (9)$$

$$C_c = (0,3074 - Z_c) \frac{RT_c}{P_c} \quad (10)$$

$$f(T_r) = \beta + (1 - \beta) \exp(\gamma|1 - T_r|) \quad (11)$$

$$\beta = -2,8431 \exp[-64,2184(0,3074 - Z_c)] + 01735 \quad (12)$$

$$\gamma = -99,2558 + 301,6201Z_c \quad (13)$$

Nazarzadeh and Moshfeghian (2013)

$$c(T) = C_c g(T_r) \quad (14)$$

$$C_c = (0,3074 - Z_c) \frac{RT_c}{P_c} \quad (15)$$

$$g(T_r) = \gamma + (1 - \gamma) \exp(\beta |\alpha - T_r|) \quad (16)$$

$$\gamma = -7,341 * 10^{13} (Z_c^{25,916}) + 0,11 \quad (17)$$

$$\beta = -44,226 \exp(-5,365Z_c) + 0,806 \quad (18)$$

Forero e Velásquez (2016)

$$c = (0,03209\omega - 0,01160) \frac{RT_c}{P_c} \quad (19)$$

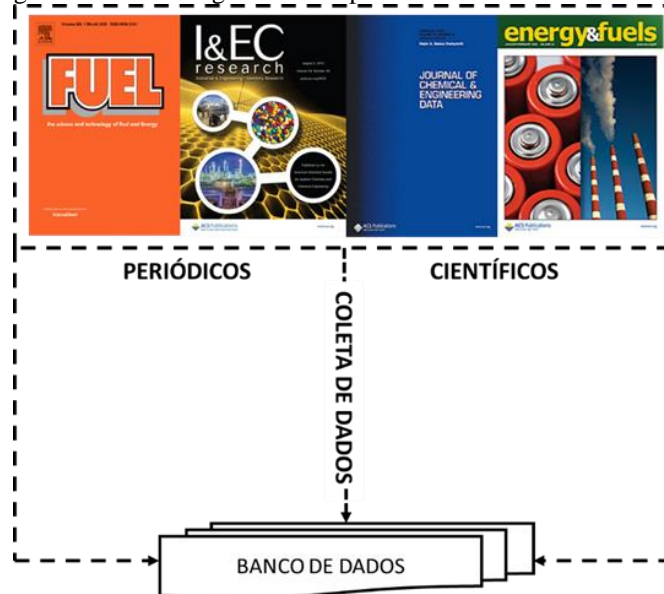
Em que, c é o fator de correção, T é a temperatura, T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica, Z_c é o fator de compressibilidade crítico e R é a constante dos gases, T_r é a temperatura reduzida e Z_{RA} é o fator de compressibilidade de Rackett.

4 METODOLOGIA

4.1 Desenvolvimento do banco de dados

A análise de modelos é realizada a partir da comparação com dados experimentais dos sistemas de interesse. Neste sentido, o desenvolvimento de um banco de dados experimental de massa específica é uma etapa crucial para avaliação dos modelos estudados. Esta etapa consistiu na pesquisa de dados experimentais em periódicos científicos, seguida do seu armazenamento em planilhas do MS Excel[®]. Uma ilustração desse processo é apresentada na Figura 5.

Figura 4 – Metodologia utilizada para o desenvolvimento do banco de dados.



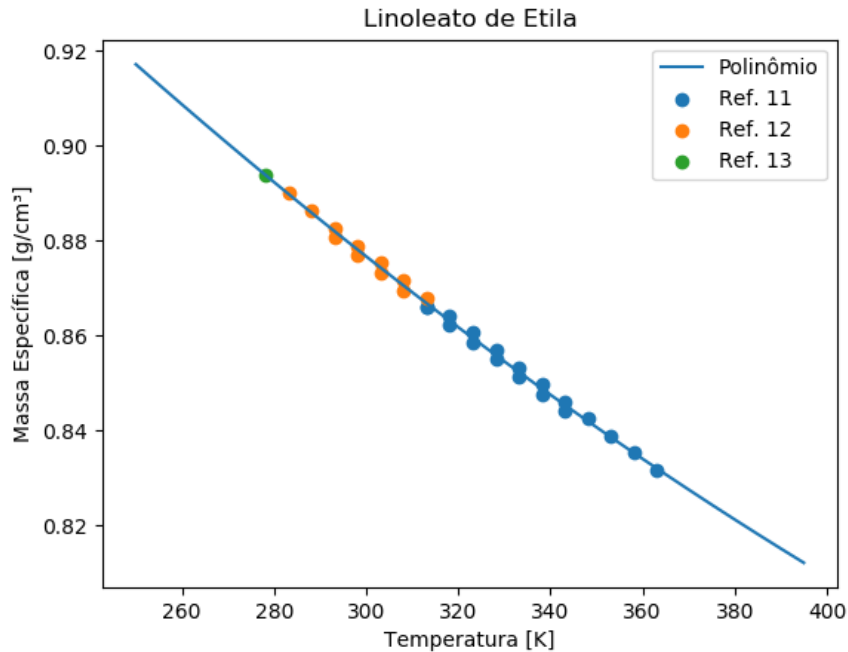
Fonte: Alves (2020).

Uma vez que pode haver discrepâncias entre dados de um mesmo sistema em condições de temperatura e pressão iguais, é fundamental realizar uma análise de consistência nos dados a serem inseridos no banco de dados. Esta análise é necessária pois a construção do banco de dados foi feita sob diversas referências, as quais podem apresentar diferenças nos métodos para a obtenção dos dados experimentais, no ambiente em que se fez os experimentos, na precisão dos equipamentos utilizados, entre outras.

Para líquidos comuns, a massa específica pode ser descrita por uma função decrescente em relação à temperatura, sendo razoável, à pressão atmosférica, a representação da massa específica de líquidos por um polinômio de segundo grau em relação à temperatura (LAFUENTE *et al.*, 2015). Com isso, neste trabalho, foi realizada uma regressão não linear, no Python, através da função *polyfit* dos dados experimentais à pressão atmosférica para verificar

sua consistência e retirar aqueles valores que apresentaram desvios superiores a 1% em relação ao polinômio, como ilustrado na Figura 1 para o etil tetradecanoato.

Figura 5 – Massa específica do etil tetradecanoato em função da temperatura à pressão atmosférica.



Fonte: Autoria própria.

4.2 Equações de estado cúbicas e correlações de translação de volume avaliadas

Neste trabalho, analisaram-se as duas principais EdECs utilizadas em simuladores de processos (SRK e PR) e cinco correlações de translação de volume (CVTs) encontradas na literatura, a serem acopladas a uma das EdECs mencionadas. Considerando que cada “modelo” analisado é composto de uma EdEC com ou sem uma CVT, no total, 7 modelos foram avaliados, conforme pode ser observado na Tabela 2.

Como visto na seção 3.2, valores de T_c , P_c , ω e T_b podem ser variáveis de entrada nos modelos apresentados. Uma vez que nem todos os ésteres graxos apresentam dados experimentais de tais propriedades, valores estimados por modelos preditivos tornam-se necessários. Todos os cálculos realizados neste trabalho utilizaram as constantes físicas sugeridas por Evangelista *et al.* (2018).

Tabela 2 – Modelos analisados neste trabalho.

Modelo	EdEC	CVT
SRK – ST	SRK	sem translação
SRK – PX	SRK	Péneloux, Rauzy e Fréze (1982)
PR – ST	PR	sem translação
PR – UB	PR	Unger e Batut (1997)
PR – LD	PR	Lin e Duan (2005)
PR - NM	PR	Nazarzadeh e Moshfeghian (2013)
PR – FV	PR	Forero e Velásquez (2016)

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.3 Cálculo do volume molar

A resolução de uma equação cúbica é relativamente simples, mas quando se pretende resolvê-la inúmeras vezes, torna-se imprescindível o uso de uma ferramenta computacional. Para isso, faz-se necessário o uso de uma linguagem de programação, onde a realização dos cálculos exaustivos torna-se trivial. Neste trabalho, a linguagem utilizada para a realização dos cálculos foi o Python, ferramenta bastante dinâmica, de fácil uso e com vasta biblioteca numérica; juntamente com o Microsoft Excel, que foi usado para armazenar os dados de entrada do código e para análise dos resultados.

Além disso, no Python, foram calculados os fatores de correções das correlações abordadas, o volume transladado e a análise estatística, contendo: desvio absoluto médio, desvio relativo absoluto médio e a plotagem e da exportação dos gráficos (ρ vs. T); para quatro classes de ésteres, a saber: éster metílico, éster etílico, éster saturado e éster insaturado.

Por meio das EdECs, pode-se obter valores de volume molar das fases líquida e vapor, sendo a fase líquida representada pela raiz de menor valor e a fase vapor de maior valor, caso apresente três raízes. Apesar de as três raízes da EdEC genérica poderem ser determinadas analiticamente, é comum obtê-las a partir de métodos iterativos. Com o intuito de evitar problemas de convergência, a equação passa ser escrita de forma adequada para a determinação de uma raiz em particular. Smith *et al.* (2019) sugerem a seguinte equação para a obtenção do volume molar da fase líquida:

$$V_{i+1} = b + (V_i + \epsilon b)(V_i + \sigma b) \left[\frac{RT + bP - V_i P}{a(T)} \right] \quad (20)$$

Em que b e $a(T)$ são os mesmos apresentados na seção 3.2. Os parâmetros σ e ϵ são parâmetros característicos da EdEC e são apresentados na Tabela 3. V_{i+1} e V_i representam os valores do volume molar para os passos $i + 1$ e i , respectivamente.

Utilizando b como estimativa inicial de V na Equação 20, a raiz da fase líquida é encontrada. Com o intuito de melhorar a convergência, prefere-se calcular o fator de compressibilidade, o qual pode ser obtido pela seguinte expressão:

$$Z_{i+1} = \beta + (Z_i + \epsilon b)(Z_i + \sigma b) \left[\frac{1 + \beta - Z_i}{q\beta} \right] \quad (21)$$

Em que

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (22)$$

$$\beta = \frac{\Omega P_r}{T_r} \quad (23)$$

$$q = \frac{\Psi \alpha(T_r)}{\Omega T_r} \quad (24)$$

P_r e T_r são a pressão e a temperatura crítica reduzida (razão entre a propriedade nas condições do sistema e o seu valor no estado crítico). Z_{i+1} e Z_i representam os valores do fator de compressibilidade para os passos $i + 1$ e i , respectivamente.

Tabela 3 – Parâmetros característicos das equações cúbicas SRK e PR.

EdEC	σ	ϵ	Ω	Ψ
SRK	1	0	0,08664	0,42748
PR	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0,07780	0,45724

Fonte: Smith *et al.* (2019).

Para o processo iterativo, usa-se como estimativa inicial $Z = \beta$ para a obtenção da raiz da fase líquida, no lado direito da equação. No código desenvolvido neste trabalho, as raízes da fase líquida foram calculadas através da função *Fsolve* da linguagem de programação Python. Os argumentos de entrada desta função são: a Equação 21, a estimativa inicial e a tolerância

admitida. Após o cálculo dos volumes pelas EdECs, no mesmo código, é realizado os cálculos dos volumes trasladados de acordo com a Equação 5, posteriormente a análise estatística é realizada.

Essencialmente, o biodiesel é uma mistura de ésteres graxos, podendo conter composições variadas, a depender da matéria-prima. Neste sentido, regras de misturas devem ser empregadas para a obtenção das propriedades do biodiesel, as quais são apresentadas a seguir:

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (25)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (26)$$

$$c_m = \sum_{i=1}^n x_i c_i \quad (27)$$

Em que, a_m e b_m são os parâmetros das EdECs para as misturas, c_m é o fator de correção da mistura. Os parâmetros a_i , b_i e c_i são os referidos parâmetros para cada i -ésimo componente da mistura.

4.4 Análise estatística

Os parâmetros estatísticos representados nas Equações 32 a 34 foram utilizados na avaliação e comparação dos métodos presentes na Tabela 3. O DMA (Desvio Médio Absoluto) mede o desvio absoluto entre um valor calculado e um valor experimental. O %DMAR (Desvio Médio Absoluto Relativo) representa uma média aritmética dos desvios relativos em módulo e o DMR (desvio médio relativo) avalia se o modelo está superestimando ou subestimando os dados experimentais.

$$DMA = \frac{1}{N_{dados}} \sum_j |V_{m_i}^{calc} - V_{m_i}^{exp}| \quad (32)$$

$$\%DMAR = \frac{1}{N_{dados}} \sum_i^{N_{dados}} \left| \frac{V_{m_i}^{calc} - V_{m_i}^{exp}}{V_{m_i}^{exp}} \right| \times 100 \quad (33)$$

$$DMR = \frac{1}{N_{dados}} \sum_{i=1}^{N_{dados}} (V_{m_i}^{calc} - V_{m_i}^{exp}) \quad (34)$$

Em que $V_{m_i}^{calc}$ e $V_{m_i}^{exp}$ são os volumes molares calculados e experimentais, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Banco de dados experimentais

Ao todo, 4.922 dados experimentais de 38 ésteres graxos foram coletados, em ampla faixa de temperatura (273 a 573) K e pressão (0,83 a 1297,80) bar; já para os biodieseis, constam no banco de dados 2.464 dados experimentais de 14 biodieseis, também em ampla faixa de temperatura (283 a 413) K e pressão (1 a 2.000) bar. Resumos dos bancos de dados gerados para ésteres e biodieseis são apresentados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4 – Resumo do banco de dados experimentais de ésteres.

Éster	Nº Dados	Nº Referências	Faixa – T (K)	Faixa – P (Bar)	Referências*
caproato de metila	156	16	283,15 – 413,15	0,20 - 600,00	[5, 6, 7, 17, 18, 29, 32, 38, 40, 44, 46, 60, 65, 70]
enantato de metila	154	15	283,15 – 433,15	0,20 - 600,00	[5, 6, 17, 29, 32, 38, 40, 45, 56, 60, 65, 70]
caprilato de metila	201	18	273,15 – 453,15	0,20 - 600,00	[6, 7, 15, 17, 18, 29, 32, 38, 40, 43, 44, 47, 65, 68, 70]
pelargonato de metila	112	8	293,15 – 363,15	1,00 - 600,00	[6, 17, 38, 65]
caprato de metila	283	25	273,15 – 453,15	1,00 - 600,00	[7, 9, 11, 12, 15, 17, 25, 29, 37, 38, 40, 42, 44, 47, 57, 58, 61, 66, 68]
Undecanoato de metila	5	4	293,15 – 313,15	atm	[17, 47]
laurato de metila	618	26	283,15 – 453,15	0,20 - 600,0	[1, 7, 11, 17, 19, 20, 21, 25, 29, 33, 40, 44, 47, 48, 58, 61, 64, 66, 70, 71]
tridecanoato de metila	4	3	293,15 – 313,15	atm	[17, 40]
miristato de metila	262	19	293,15 – 453,15	0,92 – 800,00	[7, 9, 11, 17, 18, 28, 35, 40, 44, 47, 48, 58, 66, 68, 70]

pentadecanoato de metila	5	4	293,15 – 313,15	atm	[17, 47]
palmitato de metila	122	12	293,15 – 415,67	0,83 – 500,00	[17, 18, 7, 47, 9, 51, 59, 41, 50, 24]
palmitoleato de metila	18	1	278,15 – 363,15	atm	[47]
margarato de metila	1	1	313,15 – 313,15	atm	[17]
estearato de metila	44	10	310,95 – 513,15	0,83 – 1,01	[7, 15, 17, 18, 28, 47, 59]
oleato de metila	352	12	270,00 – 470,00	0,83 – 1000,00	[9, 17, 20, 24, 41, 48, 47]
linoleato de metila	611	10	270,00 – 470,00	0,83 – 1297,80	[9, 17, 24, 36, 47]
linolenato de metila	28	4	278,15 – 363,15	0,83 – 1,01	[17, 41, 47]
Nonadecanoato de metila	1	1	313,15 – 313,15	atm	[17]
araquidato de metila	12	2	313,15 – 373,15	atm	[17, 47]
gadoleato de metila	20	1	278,15 – 373,15	atm	[47]
araquidonato de metila	1	1	293,15 – 293,15	atm	[53]
behenato de metila	9	1	333,15 – 373,15	atm	[47]
erucato de metila	20	2	278,15 – 363,15	atm	[17, 47]
lignocerato de metila	8	1	338,15 – 373,15	atm	[47]
etil caproato	42	11	288,15 – 423,15	0,92 – 1,01	[14, 18, 32, 39, 55, 67, 70]
etil enantato	59	6	288,15 – 443,15	0,92 – 15,15	[47, 49, 70]
etil caprilato	117	22	278,15 – 453,15	0,92 – 20,54	[13, 16, 18, 22, 28, 30, 32, 34, 47, 55, 59, 62, 66, 70]
pelargonato de etila	12	4	293,15 – 353,15	atm	[15, 54, 69]
etil caprato	250	19	283,15 – 453,15	0,92 – 1000,00	[9, 10, 14, 16, 18, 22, 26, 28, 37, 47, 62, 63, 66, 67, 70]
laurato de etila	509	22	283,15 – 353,15	0,92 – 600,00	[1, 4, 8, 16, 18, 21, 27, 28, 34, 39, 47, 62, 66, 67, 70]

miristato de etila	431	14	283,15 – 453,15	0,92 – 1000,00	[9, 16, 18, 18, 34, 47, 70]
palmitato de etila	37	7	298,15 – 573,15	atm	[16, 18, 47, 62]
margarato de etila	2	1	303,15 – 308,15	atm	[16]
estearato de etila	28	5	308,15 – 513,15	atm	[16, 18, 47]
oleato de etila	256	5	278,15 – 413,15	1,00 – 600,00	[20, 47, 56]
linoleato de etila	40	3	278,15 – 363,15	1,00 – 20,47	[16, 47]
linolenato de etila	20	5	278,15 – 373,15	atm	[47]
araquidato de etila	12	1	318,15 – 373,15	atm	[47]

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

atm: pressão atmosférica; T: temperatura; P: pressão.

* Referências representadas no Anexo 1

Tabela 5 – Resumo do banco de dados experimentais de biodieseis.

Biodieseis	Dados	Nº Referências	Faixa – T (K)	Faixa – P (Bar)	ID – Ref.*
Rapeseed	298	2	283,15 – 393,15	1,00 – 2000,00	[48]
Palm	84	1	283,15 – 333,15	1,00 – 450,00	[48]
Soybean	431	3	283,15 – 393,15	1,00 – 2000,00	[48]
Soybean + Rapeseed	84	1	283,15 – 333,15	1,00 – 450,00	[48]
Rapeseed + Palm	84	1	283,15 – 333,15	1,00 – 450,00	[48]
Soybean + Palm	84	1	283,15 – 333,15	1,00 – 450,00	[48]
Soybean + Rapeseed + Palm	84	1	283,15 – 333,15	1,00 – 450,00	[48]
Purified Biodiesel	324	1	288,12 – 396,76	4,30 – 129,79	[2]
Cottonseed	120	1	288,15 – 358,15	1,00 – 300,00	[3]
Methyl Sunflower	238	1	288,15 – 413,15	1,00 – 600,00	[4]
Ethyl Sunflower	238	1	288,15 – 413,15	1,00 – 600,00	[23]
Methyl Lard	208	1	288,15 – 413,15	1,00 – 600,00	[49]
Waste cooking biodiesel	136	1	298,15 – 393,15	1,00 – 2000,00	[42]
Spirulina Platensis	51	1	293,15 – 353,15	1,00 – 1400,00	[52]

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

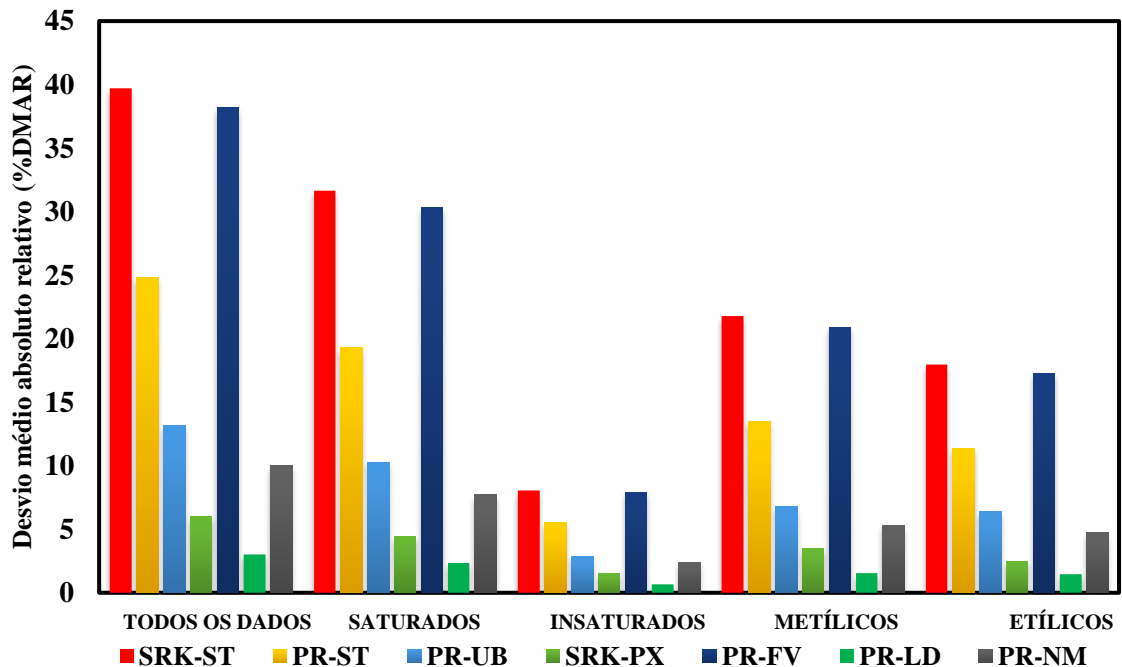
Atm: pressão atmosférica; T: temperatura; P: pressão.

* Referências representadas no Anexo 1

5.2 Ésteres graxos

A Figura 6 representa os resultados dos %DMAR obtidos à pressão atmosférica para os modelos avaliados. Como pode ser observado, para os ésteres puros, o modelo de PR-LD obteve o melhor resultado geral (%DMAR = 3,00%, DAM = 9,25 cm^3/mol e DMR = 2,55), seguido de SRK-PX (%DMAR = 5,98%, DAM = 13,14 cm^3/mol e DMR = -1,54). O método de PR-UB obteve bom resultado para os compostos insaturados (%DMAR = 2,87%, DAM = 40,83 cm^3/mol e DMR = 2,71), porém não apresentou para as outras classes, o que é compreensível, dito que a correlação de translação de volume de Unger e Batut (1997) foi desenvolvida para hidrocarbonetos a altas pressões. Das EdECs sem translação de volume, o modelo de PR apresentou os menores desvios: %DMAR = 24,80%, DAM = 75,14 cm^3/mol e DMR = 24,80 para pressão atmosférica; porém estes resultados não podem ser considerados satisfatórios. Os valores de todos os desvios à pressão atmosférica estão contidos nas Tabelas 6.

Figura 6 – Desvio médio absoluto relativo (%DMAR) para ésteres à pressão atmosférica.



Fonte: Produzido pelo autor.

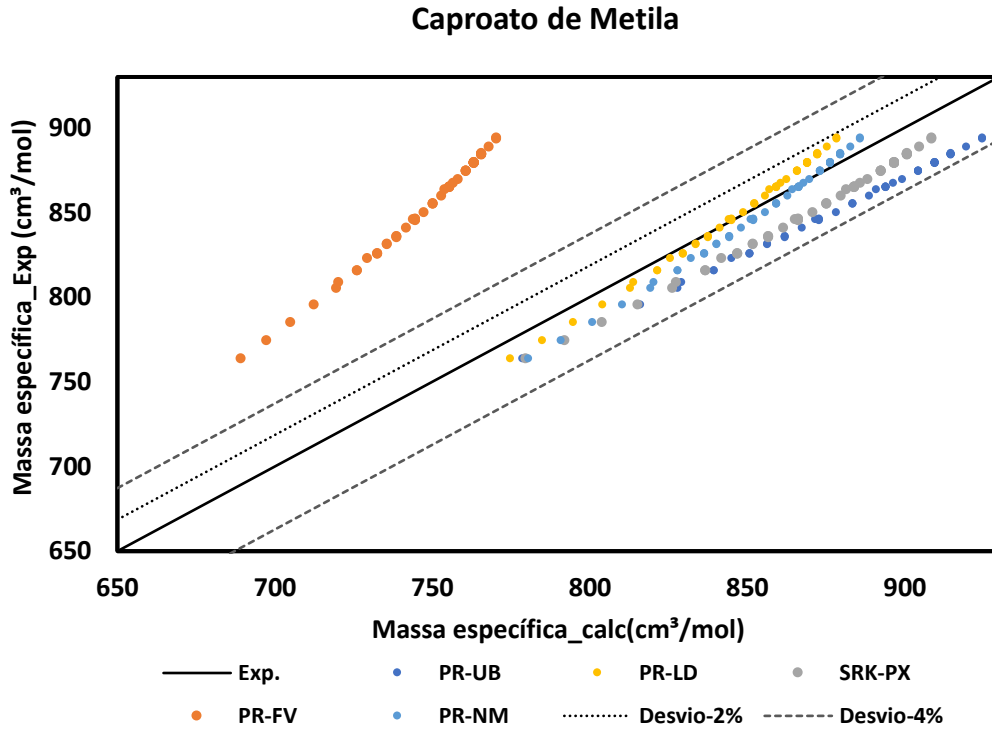
Tabela 6 – Análise estatística da massa específica dos ésteres graxos à pressão atmosférica.

Parâmetro estatístico	SRK-ST	PR-ST	PR-UB	SRK-PX	PR-FV	PR-LD	PR-NM
Ésteres Saturados (1605 dados de 28 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	87,57	55,43	30,46	11,17	84,1	6,86	22,80
%DMAR (%)	31,66	19,30	10,27	4,44	30,29	2,34	7,69
DMR	31,67	19,30	8,79	-0,24	30,29	1,92	7,53
Ésteres Insaturados (315 dados de 10 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	28,79	19,70	10,36	5,41	28,2	2,39	8,42
%DMAR (%)	8,05	5,50	2,87	1,54	7,91	0,66	2,34
DMR	8,06	5,50	2,72	-1,54	7,92	0,63	2,34
Ésteres Metílicos (1072 dados de 24 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	63,29	40,60	21,15	10,11	61,16	4,70	16,50
%DMAR (%)	21,76	13,47	6,76	3,49	20,91	1,52	5,311
DMR	21,77	13,47	6,09	-1,18	20,92	1,21	5,24
Ésteres Etfílicos (848 dados de 14 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	53,08	34,53	19,67	6,47	51,31	4,55	14,72
%DMAR (%)	17,96	11,32	6,3	2,49	17,29	1,47	4,73
DMR	17,96	11,33	5,41	-0,60	17,29	1,34	4,64
Todas as classes (1920 dados de 28 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	116,37	75,14	40,83	16,58	112,48	9,25	31,22
%DMAR (%)	39,72	24,80	13,14	5,98	38,21	3,00	10,04
DMR	39,73	24,80	11,51	-1,78	38,21	2,55	9,88

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para ilustrar o comportamento de um dos ésteres avaliados, na Figura 7 o comportamento da massa específica experimental em relação ao volume molar calculado através das equações transladadas para o caproato de metila à pressão atmosférica é apresentado. Como pode ser observado, verifica-se que a equação de PR em conjunto com a correlação de Lin-Duan (LD) é o modelo que apresenta o melhor comportamento em relação aos dados. Por outro lado, a mesma EdEC (PR) com a correlação proposta por Forero-Velásquez (FV) fica praticamente fora de aplicação em relação aos dados experimentais (linha reta) e às linhas dos erros, as quais crescem de 2% para 4% à medida em que se afastam dos dados experimentais. Isso mostra o quanto a escolha da correlação de translação de volumes é importante para uma predição adequada da massa específica.

Figura 7 – Massa específica experimental vs. Massa específica calculada para o caproato de metila à pressão atmosférica.



Fonte: Produzido pelo autor.

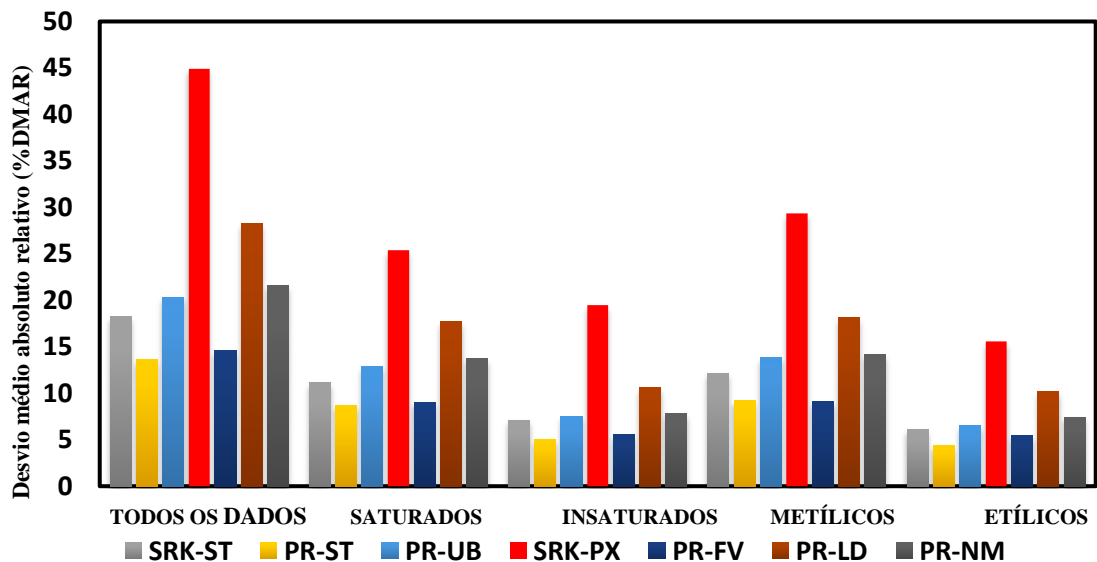
A Tabela 7 apresenta os resultados para os ésteres a altas pressões. Com pode ser observado, verificou-se que os resultados obtidos não são favoráveis para as mesmas correlações que apresentaram bons comportamentos em pressão ambiente. Os resultados dos métodos de translação de volume não possuem melhorias quando aplicadas às suas respectivas equações de estado cúbicas, pelo contrário, a EdEC PR sem translação de volume (PR- ST) foi a equação que apresentou os melhores resultados para todas as classes analisadas, principalmente para os ésteres insaturados (%DMAR = 4,99%, DAM = $17,09 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e DMR = -0,0077). Para melhor visualização, na Figura 8 são apresentados os valores de %DMAR obtidos por todos os modelos estudados para cada classe.

Tabela 7 – Análise estatística da massa específica dos ésteres graxos a altas pressões.

Parâmetro Estatístico	SRK-ST	PR-ST	PR-UB	SRK-PX	PR-FV	PR-LD	PR-NM
Ésteres Saturados (1605 dados de 28 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	27,570	20,870	30,861	63,366	22,957	44,325	33,706
%DMAR (%)	11,117	8,643	12,847	25,406	9,059	17,713	13,735
DMR	-0,006	-0,030	-0,112	-0,252	0,059	-0,176	-0,128
Ésteres Insaturados (315 dados de 10 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	24,4237	17,0914	25,3067	66,3373	19,3194	35,9552	26,5621
%DMAR (%)	7,1176	4,9935	7,4953	19,5031	5,5321	10,5738	7,8357
DMR	0,0002	-0,0077	-0,0652	-0,1950	0,0431	-0,1052	-0,0710
Ésteres Metílicos (1072 dados de 24 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	34,316	25,260	37,711	84,043	25,807	50,759	39,001
%DMAR (%)	12,174	9,223	13,809	29,350	9,108	18,126	14,163
DMR	-0,010	-0,033	-0,124	-0,293	0,056	-0,181	-0,131
Ésteres Etílicos (848 dados de 14 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	17,678	12,702	18,457	45,660	16,470	29,521	21,267
%DMAR (%)	6,061	4,414	6,534	15,559	5,483	10,160	7,408
DMR	0,005	-0,004	-0,053	-0,155	0,045	-0,101	-0,067
Todas as classes (1920 dados de 28 componentes)							
DAM (cm^3/mol)	51,993	37,962	56,168	129,703	42,277	80,280	60,268
%DMAR (%)	18,235	13,637	20,343	44,909	14,591	28,287	21,571
DMR	-0,005	-0,037	-0,177	-0,447	0,102	-0,282	-0,199

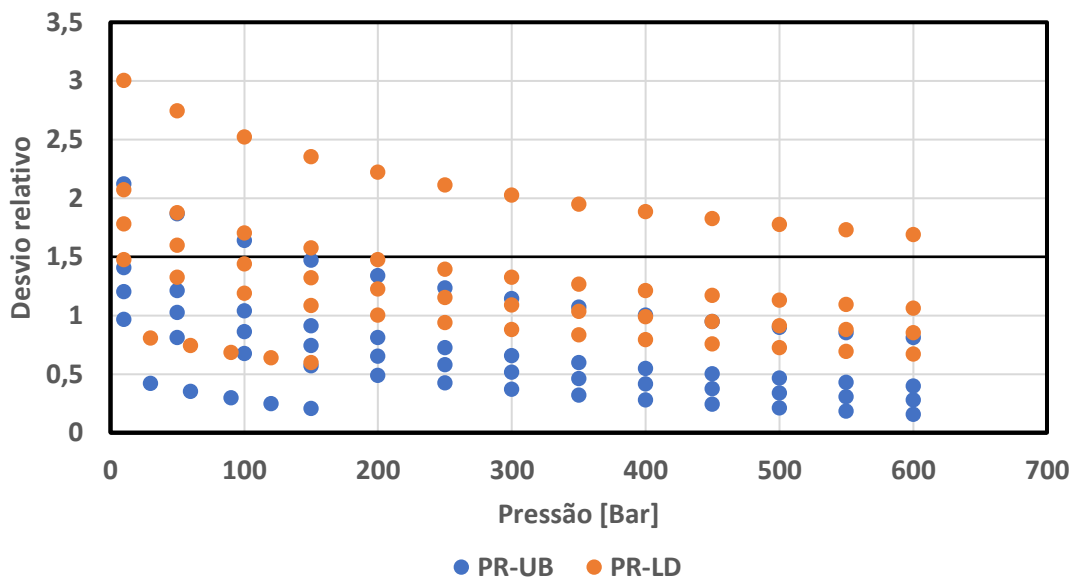
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 8 – Desvio médio absoluto relativo (%DMAR) para ésteres em altas pressões.



O comportamento dos dados de ésteres a altas pressões e a uma temperatura de 298,15K, relacionando o desvio relativo (%) com o aumento da pressão para as duas correlações de translação de volume que apresentaram os menores desvios é mostrado na Figura 9. Pode-se perceber a predominância de dados de massa específica calculados por PR-UB mais próximo do desvio relativo igual a 0, ilustrando o que foi representado na Tabela 7. De acordo com a Figura 9, nota-se que os desvios relativos tendem a diminuir à medida que a pressão aumenta, considerando temperatura constante.

Figura 9 – Distribuição dos desvios relativos com a pressão para os ésteres avaliados à temperatura de 298,15K



Fonte: Produzido pelo autor.

5.3 Biodieseis

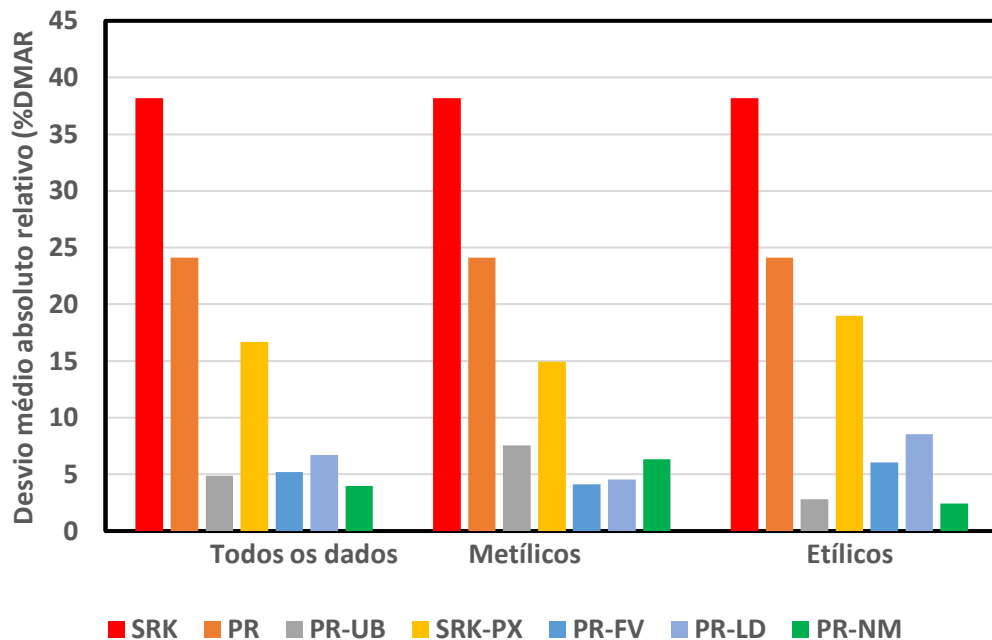
Como mostra a Tabela 8, para os biodieseis à pressão ambiente, o modelo PR-NM (%DMAR = 3,98%, DAM = 13,24 cm^3/mol e DMR = 4,15), seguido de PR-FV (%DMAR = 5,21%, DAM = 17,68 cm^3/mol e DMR = -3,66) apresentaram os melhores resultados. Quando se divide em biodieseis metílicos e etílicos, não ocorre o mesmo resultado. Para os metílicos, o modelo PR-LD (%DMAR = 4,52%, DAM = 15,13 cm^3/mol e DMR = -4,88), foi quem apresentou os menores desvios; similar nos biodieseis etílicos, em que o modelo PR-UB (%DMAR = 2,89%, DAM = 9,46 cm^3/mol e DMR = 1,89) apresentou os menores desvios. Os desvios são representados visualmente na Figura 10.

Tabela 8 – Análise estatística para os biodieseis à pressão ambiente.

Parâmetro Estatístico	SRK-ST	PR-ST	PR-UB	SRK-PX	PR-FV	PR-LD	PR-NM
Todos os dados (176 dados experimentais de 14 biodieseis)							
DAM (cm^3/mol)	125,45	79,05	16,28	56,43	17,68	22,71	13,24
%DMAR (%)	38,19	24,11	4,89	16,70	5,21	6,71	3,98
DMR	35,16	21,38	5,67	-16,05	-3,66	-5,68	4,15
Biodieseis Metálicos (146 dados experimentais de 13 biodieseis)							
DAM (cm^3/mol)	125,45	79,05	24,57	49,71	13,78	15,13	20,56
%DMAR (%)	38,19	24,11	7,55	14,93	4,13	4,52	6,32
DMR	38,17	24,09	6,29	-15,96	-3,74	-4,88	4,74
Biodieseis Etílicos (30 dados experimentais de 1 biodiesel)							
DAM (cm^3/mol)	125,45	79,05	9,46	62,26	19,51	27,66	7,91
%DMAR (%)	38,19	24,11	2,89	18,78	5,85	8,31	2,41
DMR	33,28	19,68	1,89	-19,51	-6,69	-9,13	0,59

Fonte: Produzido pelo autor.

Figura 10 – Desvio médio absoluto relativo (%DMAR) para biodieseis à pressão ambiente.



Conforme apresentado na Tabela 9, considerando todos os dados, assim como para a classe dos biodieseis metálicos, o modelo PR-FV (%DMAR = 3,88%, DAM = 12,93 cm^3/mol e DMR = -3,37), seguido de PR-LD (%DMAR = 4,04%, DAM = 13,53 cm^3/mol e DMR = -4,47) apresentaram os melhores resultados.

Como pode ser observado na Figura 11, para os biodieseis etílicos, a equação de estado

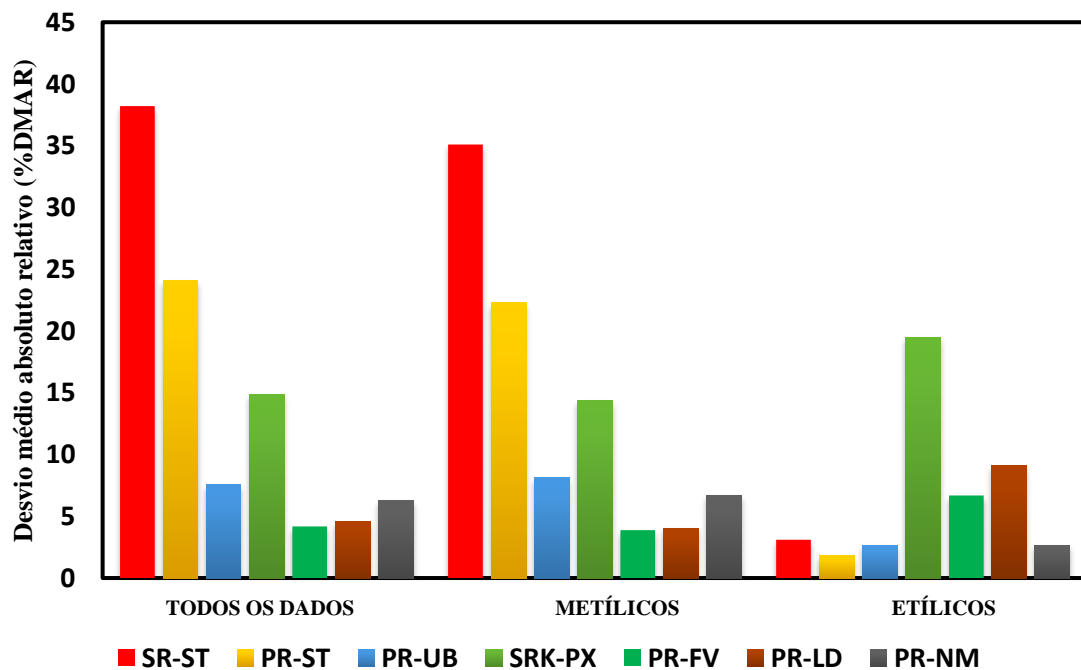
cúbica de Peng e Robinson (1976) apresentou os menores desvios. Neste trabalho, observou-se que os desvios tendem a aumentar à medida que a quantidade de dados avaliados aumenta. Logo, pode-se dizer que este resultado talvez seja decorrente da pequena quantidade de dados nesta classificação (ésteres etílicos), se comparada à quantidade total (todas as classificações).

Tabela 9 – Análise estatística para os biodieseis sob variadas pressões.

Parâmetro Estatístico	SRK-ST	PR-ST	PR-UB	SRK-PX	PR-FV	PR-LD	PR-NM
Todos os dados (2464 dados experimentais de 14 biodieseis)							
DAM (cm^3/mol)	24,64	49,51	13,86	15,18	20,53	24,64	49,51
%DMAR (%)	7,58	14,87	4,16	4,54	6,32	7,58	14,87
DMR	6,29	-15,92	-3,70	-4,93	4,72	6,29	-15,92
Biodieseis Metílicos (2226 dados experimentais)							
DAM (cm^3/mol)	26,34	47,82	12,93	13,53	21,78	26,34	47,82
%DMAR (%)	8,10	14,38	3,89	4,05	6,71	8,10	14,38
DMR	6,71	-15,52	-3,37	-4,47	5,16	6,71	-15,52
Biodieseis Etílicos (238 dados experimentais)							
DAM (cm^3/mol)	8,79	65,30	22,54	30,68	8,86	8,79	65,30
%DMAR (%)	2,67	19,51	6,67	9,12	2,65	2,67	19,51
DMR	2,33	-19,57	-6,74	-9,18	0,53	2,33	-19,57

Fonte: Produzido pelo autor.

Figura 11 – Desvio médio absoluto relativo (%DMAR) para biodieseis sob variadas pressões.



Fonte: Produzido pelo autor.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, duas equações de estado cúbicas e cinco correlações de translação de volumes para o cálculo da massa específica de ésteres graxos e biodieseis (mistura de ésteres) em ampla faixa de temperatura e pressão foram avaliadas. Para o estudo, um algoritmo na linguagem Python foi desenvolvido. O modelo que apresentou melhores resultados para a predição da massa específica de ésteres graxos à pressão ambiente foi a equação de estado cúbica de Peng e Robinson (1976) com o volume corrigido pela correlação proposta por Lin e Duan (2005) – com %DMAR = 3,00%, DAM = $9,25 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e DMR = 2,55. Para ésteres graxos em altas pressões, a equação de Peng e Robinson (1976) sem translação de volume (PR-ST) apresentou os menores desvios para todas as classes avaliadas – com %DMAR = 4,99%, DAM = $17,09 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e DMR = -0,007).

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 %DMAR = 3,98%, DAM = $13,24 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e DMR = 4,15. Para os biodieseis a altas pressões, a EdEC de Peng e Robinson (1976) corrigida pela correlação desenvolvida por Forero e Velásquez (2016) (%DMAR = 4,16%, DAM = $13,89 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e DMR = -3,70).

REFERÊNCIAS

ALVES, A. A. A. **Avaliação de métodos preditivos para o cálculo da viscosidade dinâmica de ésteres presentes no biodiesel**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2020.

AL-ZUHAIR, S. Production of biodiesel: possibilities and challenges. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 3, p. 246-256, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbb.2>.

ATABANI, A. E. *et al.* A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2070-2093, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>.

BRASIL. **Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Brasília: Presidência da República, [2008]. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm. Acesso em: 2 ago. 2022.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. **Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014**. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>. Acesso em: 3 ago. 2022.

BRASIL. **Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016**. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Brasília: Presidência da República, [2016]. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/113263.htm. Acesso em: 3 ago. 2022.

BRASIL. **Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017**. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. Brasília: Presidência da República, [2018]. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2017/lei/113576.htm. Acesso em: 3 ago. 2022.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Conselho Nacional de Política Energética. **Resolução nº 16, de 29 de outubro de 2018**. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Brasília: Ministério de Minas e Energia, [2018]. Disponível em: <https://ubrablo.com.br/wp-content/uploads/2018/11/2018-11-08-Resoluc%CC%A7a%CC%83o-CNPE-16-2018-Fixa-B11-a-B15.pdf>. Acesso em: 3 ago. 2022.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v. 44, n. 6, p. 1429-1436, 2001. DOI: <https://doi.org/10.13031/2013.7010>.

CUNICO, L. P. *et al.* Molecular structure-based methods of property prediction in application to lipids: a review and refinement. **Fluid Phase Equilibria**, v. 357, p. 2-18, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.04.004>.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 1, p. 14-34, jan. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001>.

DO CARMO, F. R. **Determinação de propriedades do biodiesel utilizando modelos preditivos**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/10782>. Acesso em: 15 ago. 2022.

EVANGELISTA, N. S. *et al.* Estimation of physical constants of biodiesel-related fatty acid alkyl esters: normal boiling point, critical temperature, critical pressure, and acentric factor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, p. 8552-8565, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01310>.

FORERO, G. L. A.; VELÁSQUEZ, J. J. A. A generalized cubic equation of state for non-polar and polar substances. **Fluid Phase Equilibria**, v. 418, p.74-87, 2016. DOI: [10.1016/j.fluid.2015.09.045](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.09.045). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.09.045>.

GARCÍA, M. *et al.* Comparison of methods for estimating critical properties of alkyl esters and its mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, p. 208-218, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/je201039n>.

LAFUENTE, C. *et al.* Volumetric properties and thermodynamics response functions of liquids and liquid mixtures. In: WILHELM, E.; LETCHER, T. **Volume properties: liquids, solutions and vapours**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. p. 439-456.

LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; ARMAS, O. Correlation for the estimation of the density of fatty acid esters fuels and its implications: a proposed biodiesel cetane index. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 163, n. 7, p. 720-727, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2010.06.004>.

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. DOI: [10.1016/j.fluid.2005.05.008](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.05.008). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.05.008>.

MARTIN, J. J. Cubic equations of state-which? **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 18, n. 2, p. 81-97, 1979. DOI: <https://doi.org/10.1021/i160070a001>.

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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.10.003>.

OLIVEIRA, T. *et al.* Um estudo de matérias-primas para fabricação de biodiesel. **Educação, Gestão e Sociedade**, v. 7, n. 27, p. 1-30, 2017. Disponível em: http://uniesp.edu.br/sites/_biblioteca/revistas/20170919090714.pdf. Acesso em: 13 jun. 2022.

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. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)80002-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)80002-2).

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976. DOI: <https://doi.org/10.1021/i160057a011>.

PRATAS, M. J. *et al.* Biodiesel density: experimental measurements and prediction models. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 5, p. 2333-2340, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef2002124>.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. **Chemical Review**, v. 44, n. 1, p. 233-244, 1949. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr60137a013>.

SAXENA, P.; JAWALE, S.; JOSHIPURA, M. H. A review on prediction of properties of biodiesel and blends of biodiesel. **Procedia Engineering**, v. 51, p. 395-402, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.01.055>.

SCABURI, G. **Utilização de resíduos de madeira candeia (*Eremanthus erythropappus*) como antioxidante para biodiesel**. 2017. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Estadual de Centro-Oeste, Guarapuava, PR, 2017. Disponível em: <https://www.unicentro.br/posgraduacao/mestrado/bioenergia/dissertacoes/11.pdf>. Acesso em: 3 ago. 2022.

SILVEIRA, M. B. *et al.* Ab-diesel: Liquid-liquid equilibrium and volumetric transport properties. **Fuel**, v. 119, n. 1, p. 292-300, mar. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.022>.

SMITH, J. M. *et al.* **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 8. ed. Tradução de Eduardo M. Queiroz e Fernando P. Pellegrini. Rio de Janeiro: LTC, 2019.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redkh-Kwong EOS. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197-1203, 1972. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4).

SU, Y.-C. *et al.* Selection of prediction methods for thermophysical properties for process modeling and product design of biodiesel manufacturing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 11, p. 6809-6836, jun. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie102441u>.

TOMA, D. **Análise da qualidade de óleos vegetais em sementes intactas por RMN de baixa resolução**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-26082009-093633/pt-br.php>. Acesso em: 3 ago. 2022.

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, 609-623, 1997. DOI: <https://dx.doi.org/10.2516/ogst:1997062>.

VALDERRAMA, J. O. The state of the cubic equations of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1603-1618, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie020447b>.

VERDUZCO, L. F. R. Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: empirical models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 652-665, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.022>.

ANEXO I – DESCRIÇÃO DAS REFERÊNCIAS DO BANCO DE DADOS DE ÉSTERES E BIODIESEIS

ID	REFERÊNCIAS
1	AISSA, M. A., IVANIŠ, G. R., RADOVIĆ, I. R., <i>et al.</i> Experimental Investigation and Modeling of Thermophysical Properties of Pure Methyl and Ethyl Esters at High Pressures. Energy and Fuels , v. 31, n. 7, p. 7110–7122, 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00561
2	AITBELALE, R., ABALA, I., M'HAMDI ALAOUI, F. E., <i>et al.</i> Characterization and determination of thermodynamic properties of waste cooking oil biodiesel: Experimental, correlation and modeling density over a wide temperature range up to 393.15 and pressure up to 140 MPa. Fluid Phase Equilibria , v. 497, p. 87–96, 2019. DOI: 10.1016/j.fluid.2019.06.003.
3	AITBELALE, R., CHHITI, Y., ALAOUI, F. E. M. hamdi, <i>et al.</i> "High-Pressure Soybean Oil Biodiesel Density: Experimental Measurements, Correlation by Tait Equation, and Perturbed Chain SAFT (PC-SAFT) Modeling. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 64, n. 9, p. 3994–4004, 2019. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00391.
4	BESSIÈRES, D., BAZILE, J. P., TANH, X. N. T., <i>et al.</i> Thermophysical behavior of three algal biodiesels over wide ranges of pressure and temperature, Fuel . v. 233, p. 497–503, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.06.091.
5	CAMACHO, A. G., MOLL, J. M., CANZONIERI, S., <i>et al.</i> Vapor-liquid equilibrium data for the binary methyl esters (butyrate, pentanoate, and hexanoate) (1) + propanenitrile (2) systems at 93.32 kPa. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 52, n. 3, p. 871–875, 2007. DOI: 10.1021/jc060469v.
6	CAMACHO, A. G., POSTIGO, M. A. Molar and partial molar excess volumes of benzene in methyl ester solutions at 25°C. Journal of Solution Chemistry , v. 27, n. 8, p. 719–729, 1998. DOI: 10.1023/A:1022605623432.
7	CARL W. B., BONHORST, P. M. A., and HOWARD, O. T. Esters of Naturally Occurring Fatty Acids. Industrial and Engineering Chemistry , vol. 40, n. 12, p. 2379 – 2384. DOI: 10.1021/ie50468a031
8	CHENG, K. W., TANG, M., CHEN, Y. P. Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with diethyl oxalate, ethyl laurate, and dibutyl phthalate binary mixtures at elevated

	pressures. Fluid Phase Equilibria , v. 181, n. 1–2, p. 1–16, 2001. DOI: 10.1016/S0378-3812(01)00415-0.
9	DARIDON, J. L., COUTINHO, J. A. P., NDIAYE, E. H. I., <i>et al.</i> Novel data and a group contribution method for the prediction of the speed of sound and isentropic compressibility of pure fatty acids methyl and ethyl esters. Fuel , v. 105, p. 466–470, 2013. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.09.083.
10	DJOJOPUTRO, H., ISMADJI, S. Density and viscosity correlation for several common fragrance and flavor esters. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 50, n. 2, p. 727–731, 2005. DOI: 10.1021/je050001c.
11	DRAKE, N. L., SPIES, J. R. Croton resin. III. The combined acids. Journal of the American Chemical Society , v. 57, n. 1, p. 184–187, 1935. DOI: 10.1021/ja01304a049.
12	DU, W., WANG, X. Density and viscosity for binary mixtures of methyl decanoate with 1-propanol, 1-butanol, and 1-pentanol. Journal of Molecular Liquids , v. 294, p. 111647, 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111647.
13	DZIDA, M., JEŹAK, S., SUMARA, J., <i>et al.</i> High-pressure physicochemical properties of ethyl caprylate and ethyl caprate. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 58, n. 7, p. 1955–1962, 2013. DOI: 10.1021/je400157s.
14	FRANCESCONI, R., COMELLI, F. Excess molar enthalpies of binary mixtures containing acetic or propionic acid+eight ethyl alkanoates at 298.15 K. Thermochimica Acta , v. 322, n. 1, p. 63–68, 1998a. DOI: 10.1016/S0040-6031(98)00477-8.
15	FREITAS, S. V.D., CUNHA, D. L., REIS, R. A., <i>et al.</i> Application of Wada's group contribution method to the prediction of the speed of sound of biodiesel. Energy and Fuels , v. 27, n. 3, p. 1365–1370, 2013. DOI: 10.1021/ef3018089.
16	FREITAS, S. V.D., SANTOS, Â., MOITA, M. L. C. J., <i>et al.</i> Measurement and prediction of speeds of sound of fatty acid ethyl esters and ethylic biodiesels. Fuel , v. 108, p. 840–845, 2013. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.02.041.
17	GOUW, T. H., VLUGTER, J. C. Physical properties of fatty acid methyl esters. III dispersion. Journal of the American Oil Chemists' Society , v. 41, n. 7, p. 514–515, 1964. DOI: 10.1007/BF02670037
18	GROS, A. T., FEUGE, R. O. Surface and interfacial tensions, viscosities, and other physical properties of some n-aliphatic acids and their methyl and ethyl esters. Journal

	of the American Oil Chemists Society , v. 29, n. 8, p. 313–317, 1952. DOI: 10.1007/BF02639809
19	HABRIOUX, M., NASRI, D., DARIDON, J. L. Measurement of speed of sound, density compressibility and viscosity in liquid methyl laurate and ethyl laurate up to 200 MPa by using acoustic wave sensors. Journal of Chemical Thermodynamics , v. 120, p. 1–12, 2018. DOI: 10.1016/j.jct.2017.12.020.
20	HAN, D., DUAN, Y., WANG, C., <i>et al.</i> Experimental study on injection characteristics of fatty acid esters on a diesel engine common rail system. Fuel , v. 123, p. 19–25, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.01.048.
21	HE, M., LAI, T., LIU, X. Measurement and correlation of viscosities and densities of methyl dodecanoate and ethyl dodecanoate at elevated pressures. Thermochimica Acta , v. 663, p. 85–92, 2018. DOI: 10.1016/j.tca.2018.03.007
22	HWU, W. H., CHENG, J. S., CHENG, K. W., <i>et al.</i> Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide with ethyl caproate, ethyl caprylate and ethyl caprate at elevated pressures. Journal of Supercritical Fluids , v. 28, n. 1, p. 1–9, 2004. DOI: 10.1016/S0896-8446(03)00028-7.
23	IVANIŠ, G. R., RADOVIĆ, I. R., VELJKOVIĆ, V. B., <i>et al.</i> Biodiesel density and derived thermodynamic properties at high pressures and moderate temperatures. Fuel , v. 165, p. 244–251, 2016. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.10.050.
24	KOMODA, M., HARADA, I. Interaction of tocored with unsaturated fatty esters. Journal of the American Oil Chemists Society , v. 47, n. 7, p. 249–253, 1970. DOI: 10.1007/BF02631628.
25	LI, D., GUO, M., WANG, X., <i>et al.</i> Measurement and correlation of density and viscosity of binary mixtures of fatty acid (methyl esters + methylcyclohexane). Journal of Chemical Thermodynamics , v. 137, n. 108, p. 86–93, 2019. DOI: 10.1016/j.jct.2019.05.021.
26	LI, D., WANG, J., GAO, Y., <i>et al.</i> Density, Viscosity, and Refractive Index of Binary Mixtures of Fatty Acid Ethyl Esters with Ethylcyclohexane. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 64, n. 12, p. 5324–5331, 2019. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00544
27	LIAU, W. R., TANG, M., CHEN, Y. P. Densities and viscosities of butyl acrylate + 1-butanol and ethyl laurate + 1-butanol at 293.15, 303.15, and 313.15 K. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 43, n. 5, p. 826–829, 1998. DOI: 10.1021/je9800611.

28	LIEW, K. Y., SENG, C. E. Molal volumes of some n-Fatty acids and their methyl and ethyl esters. Journal of the American Oil Chemists Society , v. 69, n. 8, p. 734–740, 1992. DOI: 10.1007/BF02635908.
29	LIEW, K. Y., SENG, C. E., OH, L. L. Viscosities and densities of the methyl esters of some n-alkanoic acids. Journal of the American Oil Chemists' Society , v. 69, n. 2, p. 155–158, 1992. DOI: 10.1007/BF02540567.
30	LIU, X., LAI, T., GUO, X., <i>et al.</i> Densities and Viscosities of Ethyl Heptanoate and Ethyl Octanoate at Temperatures from 303 to 353 K and at Pressures up to 15 MPa. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 62, n. 8, p. 2454–2460, 2017. DOI: 10.1021/acs.jced.7b00386.
31	MAJSTOROVIĆ, D. M., ŽIVKOVIĆ, E. M., MATIJA, L. R., <i>et al.</i> "Volumetric, viscometric, spectral studies and viscosity modelling of binary mixtures of esters and alcohols (diethyl succinate, or ethyl octanoate + isobutanol, or isopentanol) at varying temperature. Journal of Chemical Thermodynamics , v. 104, p. 169–188, 2017. DOI: 10.1016/j.jct.2016.09.030.
32	MARONGIU, B., PORCEDDA, S., VALENTI, R. Linear alkyl-alkanoates + cyclohexane mixtures. Excess enthalpies measurements and DISQUAC analysis of thermodynamic properties. Fluid Phase Equilibria , v. 145, n. 1, p. 99–114, 1998. DOI: 10.1016/S0378-3812(97)00306-3.
33	TAT, M. E.; VAN GERPEN, J. H. Measurement of Biodiesel Speed of Sound and Its Impact on Injection Timing . Disponível em: < http://www.osti.gov/bridge >.
34	MUMFORD, S. A., PHILLIPS, J. W. C. The physical properties of some aliphatic compounds. Journal of the Chemical Society (Resumed) , p. 75–84, 1950. DOI: 10.1039/jr9500000075.
35	NDIAYE, El Hadji I., HABRIOUX, M., COUTINHO, J. A. P., <i>et al.</i> Speed of sound, density, and derivative properties of ethyl myristate, methyl myristate, and methyl palmitate under high pressure. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 58, n. 5, p. 1371–1377, 2013a. DOI: 10.1021/je400122k.
36	NDIAYE, El Hadji I., HABRIOUX, M., COUTINHO, J. A. P., <i>et al.</i> Speed of sound, density, and derivative properties of methyl oleate and methyl linoleate under high pressure. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 58, n. 8, p. 2345–2354, 2013b. DOI: 10.1021/je4005323.

37	NDIAYE, El Hadji Ibrahima, NASRI, D., DARIDON, J. L. Speed of sound, density, and derivative properties of fatty acid methyl and ethyl esters under high pressure: Methyl caprate and ethyl caprate. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 57, n. 10, p. 2667–2676, 2012. DOI: 10.1021/je300405a.
38	ORTEGA, J., MATOS, J. S., PEÑA, J. A. Excess molar enthalpies of methyl alkanoates + n-nonane at 298.15 K. Thermochimica Acta , v. 160, n. 2, p. 337–342, 1990. DOI: 10.1016/0040-6031(90)80274-3.
39	ORTEGA, J., PLÁCIDO, J., VIDAL, M. Thermodynamic properties of (an ethyl ester + an n-alkane). XI[J]. Journal of Chemical Thermodynamics , v. 31, n. 1, p. 151–176, 1999. DOI: 10.1006/jcht.1998.0435.
40	ORTEGA, Juan, ALCALDE, R. Determination and algebraic representation of volumes of mixing at 298.15 K of methyl n-alkanoates (from ethanoate to n-pentadecanoate) with n-pentadecane. Fluid Phase Equilibria , v. 71, n. 1–2, p. 49–62, 1992. DOI: 10.1016/0378-3812(92)85004-R.
41	OTT, L. S., HUBER, M. L., BRUNO, T. J. Density and speed of sound measurements on five fatty acid methyl esters at 83 kPa and temperatures from (278.15 to 338.15) K. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 53, n. 10, p. 2412–2416, 2008. DOI: 10.1021/je8003854.
42	OUTCALT, S. L. Compressed-liquid density measurements of methyl oleate and methyl linoleate. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 56, n. 11, p. 4239–4243, 2011. DOI: 10.1021/je2008582.
43	PINTOS, M., BRAVO, R., BALUJA, M. C., <i>et al.</i> Thermodynamics of alkanoate + alkane binary mixtures. Concentration dependence of excess heat capacities and volumes. Canadian Journal of Chemistry , v. 66, n. 5, p. 1179–1186, 1988. DOI: 10.1139/v88-193.
44	POSTIGO, M. A., GARCIA, P. H., ORTEGA, J., <i>et al.</i> Excess Molar Volumes of Binary Mixtures Containing a Methyl Ester (Ethanoate to Tetradecanoate) with Odd n-Alkanes at 298.15 K. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 40, n. 1, p. 283–289, 1995. DOI: 10.1021/je00017a063.
45	POSTIGO, M. A., MARIANO, A. B., JARA, A. F., <i>et al.</i> Isobaric vapor-liquid equilibria for the binary systems benzene + methyl ethanoate, benzene + butyl ethanoate, and benzene + methyl heptanoate at 101.31 kPa. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 54, n. 5, p. 1575–1579, 2009. DOI: 10.1021/je800915d.

46	POZO, I. del, CARTES, M., LLOVELL, F., <i>et al.</i> Densities and interfacial tensions for fatty acid methyl esters (from methyl formate to methyl heptanoate) + water demixed mixtures at atmospheric pressure conditions. Journal of Chemical Thermodynamics , v. 121, p. 121–128, 2018. DOI: 10.1016/j.jct.2018.02.010.
47	PRATAS, M. J., FREITAS, S., OLIVEIRA, M. B., <i>et al.</i> Densities and viscosities of minority fatty acid methyl and ethyl esters present in biodiesel. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 56, n. 5, p. 2175–2180, 2011. DOI: 10.1021/je1012235.
48	PRATAS, M. J., OLIVEIRA, M. B., PASTORIZA-GALLEGO, M. J., <i>et al.</i> High-pressure biodiesel density: Experimental measurements, correlation, and cubic-plus-association equation of state (CPA EoS) modeling. Energy and Fuels , v. 25, n. 8, p. 3806–3814, 2011. DOI: 10.1021/ef200807m.
49	PRIETO, N. M. C. T., FERREIRA, A. G. M., PORTUGAL, A. T. G., <i>et al.</i> Correlation and prediction of biodiesel density for extended ranges of temperature and pressure. Fuel , v. 141, p. 23–38, 2015. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.09.113. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.113 .
50	RASULOV, S. M., ISAEV, I. A., ORAKOVA, S. M. Viscosity and Density of Methyl Palmitate. High Temperature , v. 57, n. 2, p. 269–271, 2019. DOI: 10.1134/S0018151X19020160.
51	RASULOV, Suleiman M., ABDULAGATOV, I. M. PVT, saturated liquid density and vapor-pressure measurements of main components of the biofuels at high temperatures and high pressures: Methyl palmitate. Fuel , v. 218, p. 282–294, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.01.039.
52	SCHEDEMANN, A., WALLEK, T., ZEYMER, M., <i>et al.</i> Measurement and correlation of biodiesel densities at pressures up to 130 MPa. Fuel , v. 107, p. 483–492, 2013. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.11.084.
53	SCRIMGEOUR, C., Chemistry of Fatty Acids. Bailey's Industrial Oil and Fat Products , 2005. DOI: 10.1002/047167849x.bio005.
54	SENOL, A., LALIKOGLU, M., BILGIN, M. Modeling extraction equilibria of butyric acid distributed between water and tri-n-butyl amine/diluent or tri-n-butyl phosphate/diluent system: Extension of the LSER approach. Fluid Phase Equilibria , v. 385, p. 153–165, 2015. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.10.043

55	SHEU, Y. W., TU, C. H. Densities, viscosities, refractive indices, and surface tensions for 12 flavor esters from T = 288.15 K to T = 358.15 K. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 50, n. 5, p. 1706–1710, 2005. DOI: 10.1021/je050170x.
56	SRILATHA, M., CHINNARAO, D., VENKATESWARARAO, B., <i>et al.</i> Thermoacoustic and FTIR studies on binary liquids mixture of ethyl oleate and benzaldehyde at 303.15 to 318.15 K. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy , v. 202, p. 174–181, 2018. DOI: 10.1016/j.saa.2018.04.032.
57	SU, C., ZHU, C., LAI, T., <i>et al.</i> Temperature and pressure dependence of densities and viscosities for binary mixtures of methyl decanoate plus n-heptane. Thermochimica Acta , v. 670, n. June, p. 211–218, 2018. DOI: 10.1016/j.tca.2018.10.018.
58	SUN, Y., DI, G., XIA, J., <i>et al.</i> Densities and excess molar volumes of methanol with three fatty acid methyl esters from 283.15 to 318.15 K. Energy Procedia , v. 152, p. 143–148, 2018. DOI: 10.1016/j.egypro.2018.09.072.
59	TAT, M. E., VAN GERPEN, J. H. Speed of Sound and Isentropic Bulk Modulus of Alkyl Monoesters at Elevated Temperatures and Pressures. JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society , v. 80, n. 12, p. 1249–1256, 2003. DOI: 10.1007/s11746-003-0850-6.
60	TRENZADO, J. L., MATOS, J. S., SEGADE, L., <i>et al.</i> Densities, viscosities, and related properties of some (methyl ester + alkane) binary mixtures in the temperature range from 283.15 to 313.15 K. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 46, n. 4, p. 974–983, 2001. DOI: 10.1021/je0100286.
61	WANG, Xiaojie, WANG, X., CHEN, J. Experimental investigations of density and dynamic viscosity of n-hexadecane with three fatty acid methyl esters. Fuel , v. 166, p. 553–559, 2016. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.11.008.
62	WANG, Xiaojie, WANG, X., LANG, H. Measurement and correlation of density and viscosity of n-hexadecane with three fatty acid ethyl esters. Journal of Chemical Thermodynamics , v. 97, p. 127–134, 2016. DOI: 10.1016/j.jct.2016.01.021.
63	WANG, Xiaojie, WANG, X., WANG, D. Volumetric and viscometric properties of ethyl caprate + 1-propanol, + 1-butanol, and + 1-pentanol from 283.15 K to 318.15 K. Journal of Molecular Liquids , v. 225, p. 311–319, 2017. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.11.020.

64	WANG, Xiaopo, KANG, K., LANG, H. High-pressure liquid densities and derived thermodynamic properties for methyl laurate and ethyl laurate. Journal of Chemical Thermodynamics , v. 103, p. 310–315, 2016. DOI: 10.1016/j.jct.2016.08.027.
65	WANG, Xiaopo, KANG, K., ZHU, S., <i>et al.</i> High-pressure liquid densities of fatty acid methyl esters: Measurement and prediction with PC-SAFT equation of state. Fluid Phase Equilibria , v. 471, p. 8–16, 2018. DOI: 10.1016/j.fluid.2018.04.024.
66	WANG, Xiaopo, WANG, D., LANG, H. Densities of FAMEs or FAEEs with ethanol at temperatures from 283.15 to 318.15 K. Physics and Chemistry of Liquids , v. 56, n. 1, p. 33–42, 2018. DOI: 10.1080/00319104.2017.1286340.
67	XIA, J., DI, G., SUN, Y., <i>et al.</i> Volumetric properties of binary mixtures of methanol with ethyl caprylate, ethyl caprate, and ethyl laurate from 283.15 to 318.15 K. Energy Procedia , v. 152, p. 869–874, 2018. DOI: 10.1016/j.egypro.2018.09.192.
68	ZARSKA, M., BARTOSZEK, K., DZIDA, M. High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil. Fuel , v. 125, p. 144–151, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.01.104.
69	ZHAN, T., ZHANG, Y., ZHOU, Q., <i>et al.</i> Speed of Sound and Derived Properties of Ethyl Nonanoate. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 64, n. 8, p. 3632–3640, 2019. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00420.
70	ZHAO, G., YUAN, Z., YIN, J., <i>et al.</i> Thermophysical properties of fatty acid methyl and ethyl esters. Journal of Chemical Thermodynamics , v. 134, p. 195–212, 2019. DOI: 10.1016/j.jct.2019.02.025.
71	ZHAO, W., DAI, Y., SUN, H., <i>et al.</i> Densities and Viscosities for the Ternary Mixtures of exo-Tetrahydrodicyclopentadiene (1) + Isopropylcyclohexane (2) + Methyl Laurate (3) and Corresponding Binaries. Journal of Chemical and Engineering Data , v. 64, n. 9, p. 4013–4023, 2019. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00397.