

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



A utilização de equações de estado (EE) na predição de propriedades termodinâmicas de sistemas biocombustíveis

Autora: Jéssica Luíza Souza Pereira Dias

Uberlândia - MG

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A utilização de equações de estado (EE) na predição de propriedades termodinâmicas de sistemas biocombustíveis

Jéssica Luíza Souza Pereira Dias

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Química.

Uberlândia - MG

2017

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DA DISCIPLINA TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE JÉSSICA LUÍZA SOUZA PEREIRA DIAS APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 30 DE NOVEMBRO DE 2017.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Moilton Ribeiro Franco Júnior

Orientador- FEQUI/UFU

Prof.^a Márcia Gonçalves Coelho

FEQUI/UFU

Prof. Mauro Marques Burjaili

FEQUI/UFU

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, pois sem Ele nada seria possível, aos meus pais, avós, irmã e Gabi e Luna por serem minha força e inspiração

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus. Aos meus pais, pela paciência e compreensão que tiveram comigo e por todo o amor e apoio que sempre me deram e que foi fundamental ao longo desses anos. Agradeço aos meus avós, a minha irmã e a todos os meus familiares, amigos e colegas, da faculdade e do estágio, que de muitas formas contribuíram para que esta conquista fosse possível.

Agradeço ao professor Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior pela orientação, disponibilidade e acessibilidade. Agradeço aos professores Mauro Marques Bujaili e Márcia Gonçalves Coelho pelas sugestões feitas ao meu trabalho e a todos os professores que tive durante a graduação, que me transmitiram tantos valiosos conhecimentos e que sempre estiveram à disposição para o esclarecimento de dúvidas.

*“Dificuldades preparam pessoas comuns para
destinos extraordinários.”*

(C. S. Lewis)

RESUMO

Para a análise e projeto dos processos necessários para a produção de biocombustíveis, tais como, separação e purificação, tornam-se necessários modelos que estimem certas propriedades termodinâmicas dos fluidos relacionados à fabricação dos mesmos, tais como densidade, entalpia de vaporização e pressão de saturação. Portanto, este trabalho propõe-se a investigar o uso de equações de estado (EE) na predição de propriedades termodinâmicas de sistemas biocombustíveis. Foram empregadas equações de estado cúbicas: van der Waals, Peng-Robinson e Peng-Robinson-Stryjek-Vera e a equação de Rackett para prever a densidade dos fluidos da área de pesquisa dos biocombustíveis. Também foram avaliadas, a regra das áreas de Maxwell associada a uma equação de estado cúbica para estimar a pressão de saturação de ácidos graxos e as equações de Clausius-Clapeyron, Watson e Meyra para estimar a entalpia de vaporização. Sendo todos estes modelos avaliados segundo os valores de desvios relativos calculados com relação a resultados experimentais. Os resultados mostraram que a equação de van der Waals, não é recomendada quando se pretende obter estimativas da densidade, ou volume molar. Ademais, a equação de Peng-Robinson-Stryjek-Vera associada a regra das áreas de Maxwell é a equação cúbica que estima valores mais precisos de pressão de saturação, obtendo bons resultados também quando aliada a equação de Clausius-Clapeyron.

Palavras-chave: Biocombustíveis, Equações de estado, Propriedades termodinâmicas

ABSTRACT

To analyze and design processes required in biofuels production, such as separation and purification, some models are required to estimate certain physical properties of the fluids related to manufacturing thereof, such as density, enthalpy of vaporization and saturation pressure. Therefore, this work proposes to investigate the use of state equations (EE) in the prediction of thermodynamic properties of biofuel systems. Cubic state equations were used: van der Waals, Peng-Robinson and Peng-Robinson-Stryjek-Vera equations and Rackett's equation to predict the fluid density of the biofuels research area. It was also evaluated the Maxwell area rule associated with a cubic state equation to estimate the saturation pressure of fatty acids and the Clausius-Clapeyron, Watson and Meyra equations to estimate the enthalpy of vaporization. These models were evaluated according to the relative deviation values calculated with respect to experimental results. The results showed that the van der Waals equation is not recommended when estimating density, or molar volume. And that the Peng-Robinson-Stryjek-Vera equation associated with Maxwell's rule is the best cubic equation to propose values of saturation pressure, also obtaining good results when allied to the Clausius-Clapeyron equation.

Keywords: Biofuels, Equations of State, Thermodynamic properties

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.1 – Ciclo do Carbono	17
Figura 2.1.1.1 – Mapa da produção de cana-de-açúcar no Brasil	20
Figura 3.2.1 – Gráfico ilustrativo num plano P-V-T para uma substância pura	29
Figura 4.1 - Desvios relativos à densidade experimental para o Laureato de Metila	34
Figura 4.2 - Desvios relativos à densidade experimental para o Palmitato de Metila	34
Figura 4.3 - Desvios relativos à densidade experimental para o Esterato de Metila	35
Figura 4.4 - Pressão de vapor experimental e calculada para o Laureato de Metila	36
Figura 4.5 - Pressão de vapor experimental e calculada para o Palmitato de Metila	36
Figura 4.6 - Pressão de vapor experimental e calculada para o Esterato de Metila	37
Figura 4.7 - ΔH^{vap} estimado pela equação de Clapeyron utilizando a equação de PRSV.....	38
Figura 4.8 - ΔH^{vap} calculado pela equação de Meyra	39
Figura 4.9 - ΔH^{vap} calculado pela equação de Watson	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.1.1 – Produção de álcool por região (%)	20
Tabela 4.1 – Desvio relativo entre as estimativas de volume molar para álcoois e parafinas, e os valores experimentais à 298,15 K	32
Tabela 4.2 – Volume molar do Ácido Palmítico experimental e calculado pelas equações cúbicas	33
Tabela 4.3 - Volume molar do Ácido Láurico experimental e calculado pelas equações cúbicas	33
Tabela 4.4 – Desvios relativos médios dos valores calculados de P^{sat} para cada EEC	37
Tabela 4.5 – Desvios relativos de ΔH^{vap} em relação aos valores experimentais	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SIGLAS

EEC – Equações de Estado Cúbicas

DR – Desvio Relativo

DRM – Desvio Relativo Médio

PR - Peng-Robinson

PROÁLCOOL - Programa Nacional de Álcool

PRSV - Peng-Robinson-Stryjek-Vera

SRK - Soave-Redlich-Kwong

VdW – van der Waals

a = Parâmetro de energia nas equações de estado cúbicas

b = Parâmetro de correção de volume nas equações de estado cúbicas

A = Parâmetro ajustável

B = Parâmetro ajustável

C = Parâmetro ajustável

D = Parâmetro ajustável

ΔH^{vap} = Entalpia de vaporização

k = Parâmetro de interação binária

MW = massa molecular

P = Pressão absoluta

Pc = Pressão crítica

p^{sat} = Pressão de saturação

R = Constante universal dos gases

T = Temperatura absoluta

Tc = Temperatura crítica

Tr = Temperatura reduzida

V = Volume específico

V^v = Volume molar do vapor na condição de saturação

V^l = Volume molar do líquido na condição de saturação

V^{exp} = Volume molar experimental

Z = Fator de compressibilidade

Z_{RA} = Função do fator acêntrico

Letras gregas

ρ = Densidade

ω = Fator acêntrico

Subscritos

i = Espécies moleculares

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	13
1.1 – MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA.....	13
1.2 - OBJETIVO GERAL.....	14
1.2.1 - Objetivos Específicos.....	14
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 – BIOCOMBUSTÍVEIS.....	16
2.1.1 - Etanol.....	18
2.1.2 - Biodiesel.....	21
2.2 – EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS.....	23
2.2.1 - Peng-Robinson.....	24
2.2.2 - Soave-Redlich-Kwong.....	25
2.2.3 - Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV).....	27
3 – METODOLOGIA.....	28
3.1 – MODELOS PARA ESTIMATIVA DE DENSIDADE DE LÍQUIDOS PUROS....	28
3.2 – MODELOS PARA ESTIMATIVA DE PRESSÃO DE SATURAÇÃO.....	28
3.3 – MODELOS PARA ESTIMATIVA DO CALOR DE VAPORIZAÇÃO.....	29
4 – ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DE DADOS.....	31
5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	41
5.1 – CONCLUSÕES.....	41
5.2 - SUGESTÕES	41
REFERÊNCIAS.....	43

1 – INTRODUÇÃO

1.1 - MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA

O desenvolvimento dos biocombustíveis é hoje uma necessidade, tendo-se em vista as novas legislações ambientais mundiais, e por isso pesquisas nesse sentido estão se tornando cada vez mais frequentes.

O Brasil é pioneiro mundial no uso de biocombustíveis. Em torno de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil são renováveis, enquanto no resto do mundo, apenas 14% da energia vêm de fontes energéticas renováveis. Ou seja, em comparação com outros países, no Brasil as fontes renováveis possuem uma participação expressiva como fonte energética, equivalendo a quase metade da energia ofertada nacionalmente. Tal fato denota que o país possui uma forte política e estratégia energética, que busca promover o fortalecimento das fontes alternativas de energia (RODRIGUES, 2006 apud SCHIRMER; GAUER, 2012).

Por se tratar de um país situado nas faixas tropical e subtropical, o Brasil apresenta excelentes condições para o desenvolvimento da agricultura energética. “Além disso, suas grandes dimensões permitem a destinação de áreas exclusivas para a agricultura de energia, sem necessidade de reduzir a área destinada à produção alimentar, não levando à competição entre culturas energéticas *versus* culturas alimentares” (BRASIL, 2006; QUINTELLA et al., 2009 apud SCHIRMER; GAUER, 2012).

Neste cenário ressaltam-se os biocombustíveis: etanol e biodiesel. Dentre os óleos vegetais utilizados na indústria do biodiesel se destacam, mundialmente, os óleos de milho, algodão, soja, coco, girassol, canola, amendoim, palma (CUNICO 2012 apud FIGUEREDO, 2013). Várias etapas de separação e purificação são necessárias depois que o material gorduroso é extraído da fonte oleica, e a análise e projeto destes processos exigem modelos preditivos para certas propriedades termo físicas essenciais. “A literatura tem trazido métodos de contribuição de grupos para estimar algumas destas propriedades como é o caso da pressão de vapor [CERIANE et al., 2004], viscosidade [CERIANE et al., 2011], calor específico [CERIANE et al., 2004], propriedades críticas [MARRERO e GANI, 2001] e tensão superficial [DIAZ-

TOVAR et al., 2011]. Como ilustrado por Su et al., 2011, pressão de vapor e calor de vaporização estão entre as propriedades essenciais quando se deseja efetuar balanços de massa e energia” (OLIVEIRA et al., 2015).

Além do mais, “o desenvolvimento de motores a combustão empregando o biodiesel requer o conhecimento acurado da densidade desta substância em faixas de pressão e temperatura que podem variar de 1,0 a 130 Mpa e 288 a 373 K, respectivamente” (BINDES et al., 2015). Dessa forma, a preparação do biodiesel ou a sua produção, mistura e o projeto do sistema de injeção requer o conhecimento de propriedades volumétricas em determinadas faixas de temperatura e pressão (PATIL E AKARTE, 2012; CELIK E SIMSEK, 2010; LIU et al., 2010; TORRES et al., 2011 apud BINDES et al., 2015).

Neste sentido, os objetivos deste trabalho são a seguir apresentados.

1.2 - OBJETIVO GERAL

Nesse trabalho de conclusão de curso será apresentado o desempenho de correlações e de equações de estado cúbicas, na predição de grandezas termodinâmicas de diferentes compostos químicos relacionados com a preparação, ou fabricação de biocombustíveis.

1.2.1 - Objetivos Específicos

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

Empregar as equações de estado cúbicas: van der Waals, Peng-Robinson e Peng-Robinson-Stryjek-Vera e a equação de Rackett para predizer a densidade dos fluidos:

- Álcoois: Hexanol, Dodecanol, Hexadecanol;
- Parafinas: Dodecano, Hexadecano;
- Ésteres de ácidos graxos: Laureato, Palmitato, Esterato de Metila;
- Ácidos Palmítico e Ácido Láurico;

Dessa forma, será possível averiguar a viabilidade dos métodos empregados no estudo, calculando os desvios relativos das densidades estimadas em relação aos valores experimentais.

Utilizar a regra das áreas de Maxwell associada a uma equação de estado cúbica (van der Waals, Peng-Robinson e Peng-Robinson-Stryjek-Vera) para estimar a pressão de saturação dos ésteres de ácidos graxos: Laureato, Palmitato e Esterato de Metila. Verificar a efetividade dos métodos usados pelo cálculo dos desvios relativos das pressões de vapor estimadas em relação aos valores experimentais. Empregar os melhores resultados obtidos (os menores desvios relativos) para prever a entalpia de vaporização pela equação de Clausius-Clapeyron. Enfim, testar a eficiência das equações de Watson e Meyra na predição da entalpia de vaporização das substâncias puras de maneira que serão calculados e avaliados os desvios relativos.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

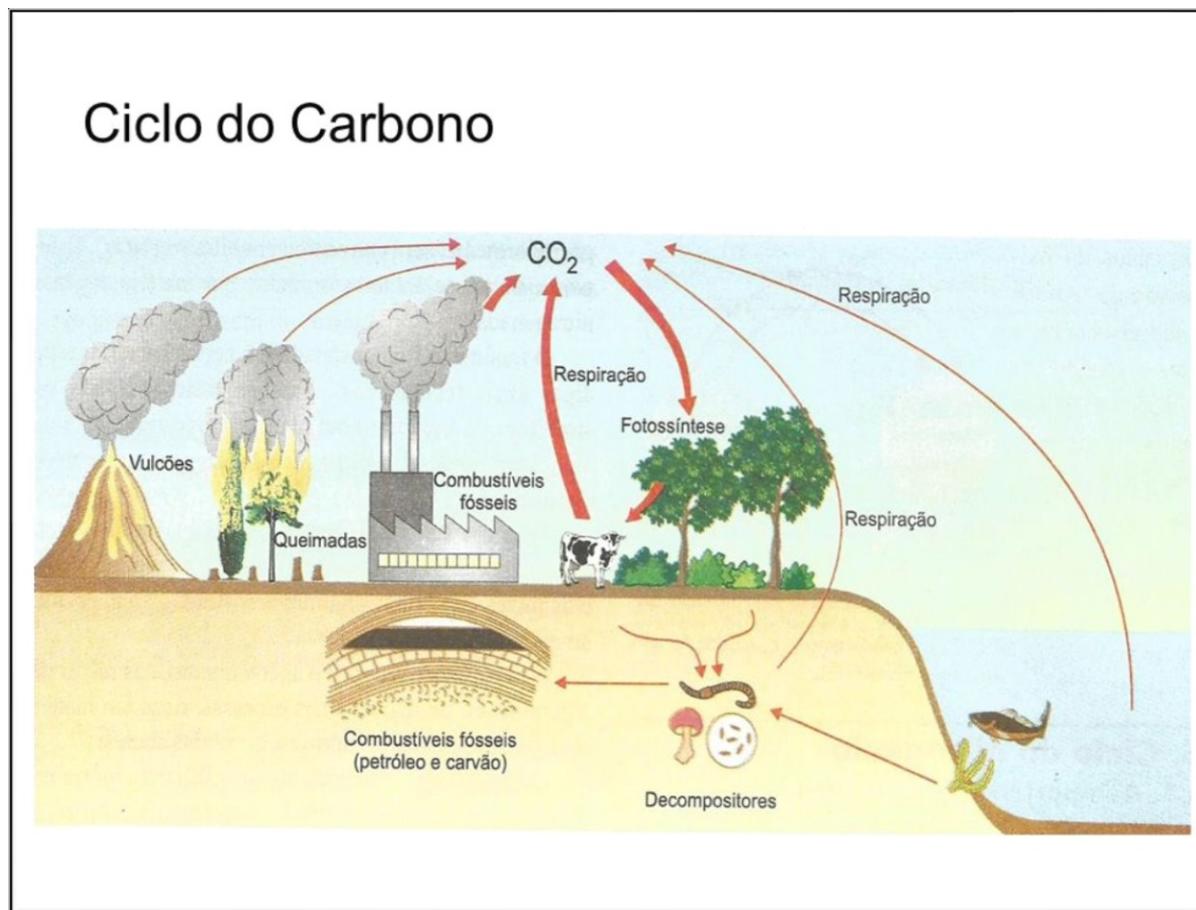
2.1 – BIOCOMBUSTÍVEIS

Combustíveis podem ser definidos como substâncias que são queimadas para gerar energia térmica, e que podem ser utilizadas de diferentes formas, podendo ser queimadas diretamente, processadas antes da queima, ou dar origem a produtos químicos ou não combustíveis.

Os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável e podem ser aplicados em motores a combustão, bem como em outros tipos de geração de energia. “As principais matérias-primas para a sua produção são: cana de açúcar, beterraba, sorgo, dendê, semente de girassol, mamona, milho, mandioca, soja, aguapé, copaíba, lenha, resíduos florestais, excrementos de animais, resíduos agrícolas e outros” (SANTOS; ALMEIDA, 2010, p.227). Sendo este tipo de combustível, substituto, parcial ou total, dos combustíveis derivados de petróleo e gás natural.

Os combustíveis fósseis, tais como petróleo, gás natural e carvão mineral, são resultado de milhões de anos de decomposição de matéria orgânica. Assim, tais combustíveis podem ser considerados como um desvio no ciclo global do carbono, ver Figura 2.1.

Figura 2.1.1 – Ciclo do Carbono



Fonte: CULTURA MIX (2010)

A compreensão desse ciclo (Figura 2.1.1) passou a ser muito importante nas últimas décadas, devido a crescente preocupação com a concentração de CO_2 na atmosfera e com os efeitos dessa concentração na temperatura do planeta.

“Os combustíveis fósseis constituem a base da matriz energética mundial nos dias atuais. Porém, apresentam vários fatores que os tornam desvantajosos para utilização, tais como a localização geográfica de suas reservas, seu alto preço, a condição de serem não renováveis e a emissão de gases poluentes causando grandes impactos ambientais destacando-se o efeito estufa e a chuva ácida” (BEZERRA, 2010, p.6).

Há décadas que, geólogos, meteorologistas, e biólogos vêm observando mudanças profundas no planeta Terra, tais como, o derretimento progressivo das calotas polares e o aumento das temperaturas. E a principal fonte de calor é a radiação que o Sol emite. O equilíbrio térmico é mantido através da irradiação desse calor de volta ao espaço, em grande parte como infravermelho, no entanto, gases como o CO_2 , encapsulam infravermelhos e a crescente

concentração de CO₂ na atmosfera é o que vem colaborando com o chamado “efeito estufa”, ao reter o calor à medida que reduz a quantidade de energia infravermelha que é irradiada de volta ao espaço, e promovendo, dessa forma, o aquecimento terrestre.

Com a utilização dos biocombustíveis, o CO₂ produzido pela queima de tais combustíveis é removido da atmosfera pela fotossíntese realizada durante o crescimento da cultura de biomassa. Dessa forma, em princípio, não é esperado que haja um aumento líquido nas concentrações de CO₂ na atmosfera a longo prazo, e por isso, os biocombustíveis são considerados uma forma de geração de energia limpa.

As plantas, aparentemente, são a matéria prima mais promissora para a produção de energia de biomassa, uma vez que o material vegetal está disponível em maior quantidade do que a matéria orgânica de origem animal, embora a gordura animal, a banha de porco, ofereça uma ótima substituição para óleos derivados do petróleo.

No Brasil, os principais biocombustíveis líquidos são o etanol e o biodiesel, sendo o primeiro produzido a partir da cana de açúcar e o segundo a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e misturado ao diesel de petróleo em proporções variáveis.

2.1.1 – Etanol

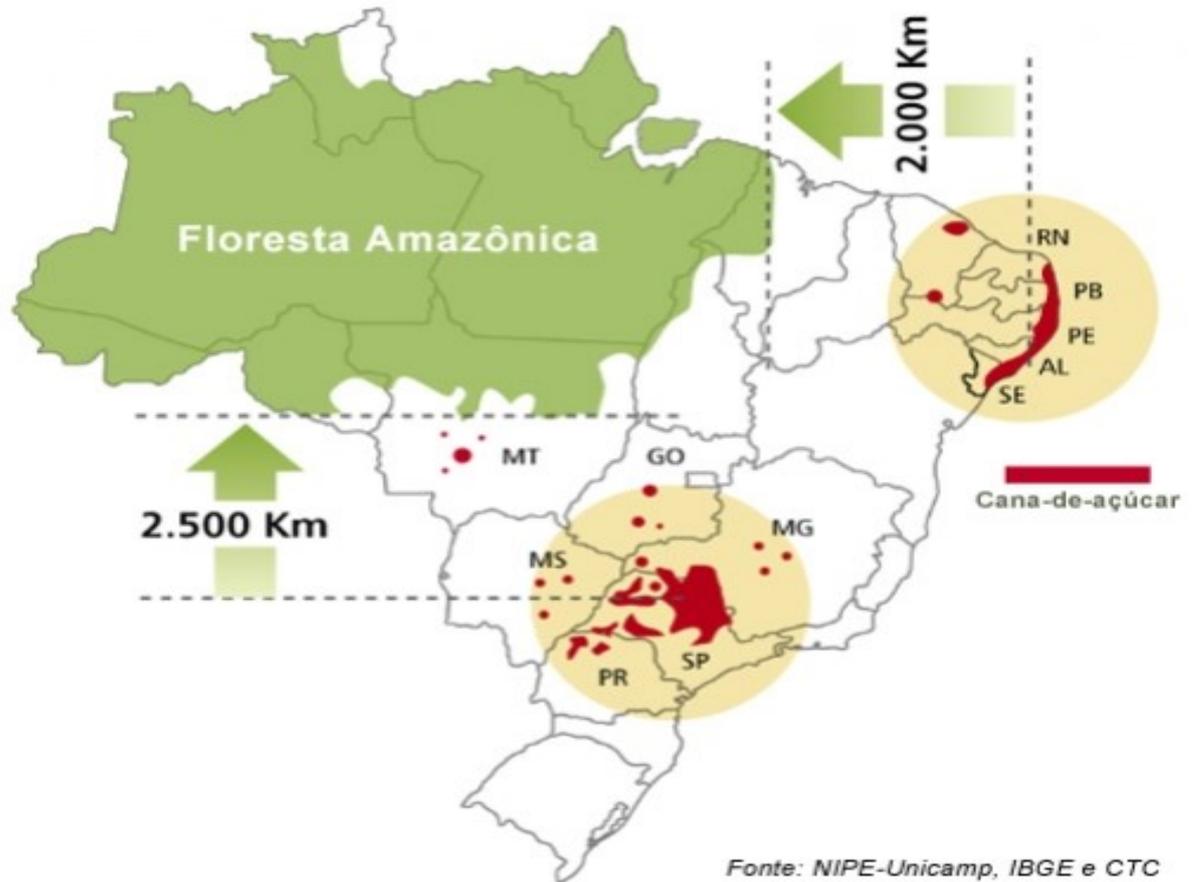
Etanol é um biocombustível que pode ser produzido utilizando-se diversas fontes vegetais, geralmente é produzido a partir de plantas produtoras de açúcares (cana de açúcar, beterraba, etc.) ou plantas que contêm amido (milho, trigo). “Qualquer um destes métodos inclui uma etapa de fermentação para converter o açúcar em etanol e uma etapa de destilação para separar o álcool da água” (ROSADO, 2008, p. 1). É a extração de açúcares, principalmente a glicose, que dá origem ao etanol.

Empregado como combustível líquido de transporte, o etanol é um biocombustível muito importante, sendo comercializado no Brasil em duas diferentes formas: anidro e hidratado. O etanol anidro é utilizado em adição à gasolina e é composto por um percentual mínimo, medido em volume, de 99,3% de álcool, enquanto o etanol hidratado possui um percentual menor, de 92,6%, e é empregado puro.

O Brasil é hoje, um dos maiores produtores, exportadores e consumidores mundiais de etanol. O alcance desta posição pode ser atribuído ao Programa Nacional de Álcool (PROÁLCOOL), pois o país sempre foi dependente do petróleo como combustível e o importava de outras nações, até que nos anos de 1973 e 1979 houveram elevações do preço do barril de petróleo, acarretando em grandes impactos na economia e nos setores de derivados de petróleo e de combustível. Diante de tais crises, foi criado em 1975, pelo então presidente Geisel, o programa PROÁLCOOL, que objetivava reduzir a dependência de importações de petróleo como energia, introduzindo o álcool como substituto energético, dando início então, ao desenvolvimento dos biocombustíveis.

No Brasil, a produção e o consumo de álcool não se distribuem de forma homogênea por toda a extensão territorial do país, os estados de São Paulo, Paraná, Minas Gerais, Goiás e Mato Grosso do Sul são os maiores produtores de cana-de-açúcar. Como ilustra a Figura 2.1.1.1, a produção de cana-de-açúcar (áreas em vermelho) está concentrada nas regiões Centro-Sul e Nordeste do país, sendo que, dentro da região Centro-Sul, é possível observar na Figura 2.1.1.1 e também mais claramente na Tabela 2.1.1.1, que a produção está mais concentrada na Região Sudeste, especialmente no estado de São Paulo, responsável por cerca de 60% de toda a produção nacional.

Figura 2.1.1.1 – Mapa da Produção de cana-de-açúcar no Brasil



Fonte: UNICA

Tabela 2.1.1.1 – Produção de álcool por região (%)

Região do Brasil	Produção de álcool em % da produção nacional
Sudeste	72
Centro-Oeste	12,9
Sul	7,7
Nordeste	7,1
Norte	0,3

Fonte: Sistema MRE

Atualmente, o Brasil investe em outras fontes energéticas e combustíveis a base de soja, girassol, mamona. Em adição foi criado o “Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel” na tentativa de incentivar a produção deste biocombustível.

2.1.2 – Biodiesel

“Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis” (BEZERRA, 2010, p. 12). Quimicamente, define-se biodiesel como sendo um “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais” (ANP, 2008, p.1 apud SCHIRMER; GAUER, 2012). Os principais componentes do biodiesel são ésteres do tipo: palmitatos, esteratos, oleatos e linolatos (PRATAS et al., 2011ab, TAT e VAN GERPEN, 2003 apud BINDES et al., 2015).

O biodiesel pode ser produzido por diferentes processos: pirólise, esterificação ou transesterificação. A principal reação de produção é a “transesterificação de óleos ou gorduras com pequenas cadeias alcoólicas na presença de um catalisador ácido ou básico, apresentando características físico-químicas semelhantes às do diesel de petróleo podendo substituí-lo parcial ou totalmente” (BEZERRA, 2010, p. 12).

“Algumas das oleaginosas ou fontes de óleos vegetais que podem ser citadas para obtenção do biodiesel são: mamona, dendê, babaçu, girassol, coco, algodão, amendoim, canola, maracujá, abacate, oiticica, semente de linhaça, tomate e nabo forrageiro” (BEZERRA, 2010, p.12).

“Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima para produção do biodiesel” (BEZERRA, 2010, p.12).

O biodiesel é uma alternativa ao óleo diesel em motores de ignição por compressão, sem que nenhum tipo de adaptação seja requerido. “Desse modo, a possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores de ciclo diesel torna-se bastante atrativa tendo em vista o aspecto ambiental e por permitir a redução da dependência de importação do petróleo” (BEZERRA, 2010, p. 6).

O biodiesel produz menos emissão de partículas e CO₂ durante a combustão (CASTRO, 2011a apud FIGUEREDO, 2013), além disso, apresenta outras vantagens como: possuir maior poder calorífico e número de cetano, proporcionar lubrificação do motor sem a adição de enxofre, apresentar baixos riscos de explosão (não oferecendo perigo para o transporte), além de poder ser utilizado como combustível puro ou em misturas com diesel (OLIVEIRA, 2010 apud FIGUEREDO, 2013).

“A busca por um combustível alternativo aos derivados de petróleo que atenda os quesitos de combustível limpo e renovável e que possa suprir o mercado interno torna o biodiesel um objeto de interesse de pesquisadores” (FIGUEREDO, 2013, p. 2).

Estando o biodiesel em foco de estudos, há a necessidade de compreender seu processo de produção, uma vez que uma de suas desvantagens está relacionada ao custo de produção. Sendo assim, faz-se necessário buscar melhorias na produção assim como aumentar a eficiência da planta sem causar maiores impactos ambientais (OLIVEIRA, 2010 apud FIGUEREDO, 2013).

No ano de 2004, o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), com o objetivo de implementar, de forma técnica e economicamente sustentável, a produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de renda e empregos (PORTAL DO BIODIESEL, 2010 apud SCHIRMER; GAUER, 2012). Assim, a diversificação das fontes de energia, com o fortalecimento da participação das fontes renováveis, adquire caráter de política pública e estratégia energética, culminando com a promulgação da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética (BRASIL, 2005; RODRIGUES, 2006 apud SCHIRMER; GAUER, 2012).

Foi no estado do Piauí, cultivando-se mamona, que se deu a maior experiência nacional com o biodiesel, instalando-se a maior usina de produção desse biocombustível no município de Canto do Buriti (Usina de Floriano). No entanto, a principal matéria-prima do biodiesel no Brasil não está sendo a mamona, mas sim a soja, advinda da região Centro-Oeste, em razão de problemas de adaptação que a mamona apresentou à região Nordeste.

A inserção do biodiesel no mercado nacional traz inúmeras vantagens, tanto ambientais, quanto sociais e econômicas. No aspecto ambiental, destaca-se o fato do biodiesel reduzir em até 78% as emissões líquidas de gás carbônico, levando-se em conta a reabsorção que é feita pelas plantas, ou seja, o biodiesel contribui para a redução do efeito estufa, além de reduzir em 90% as emissões de fumaça. Tais benefícios associados ao biodiesel devem ser atribuídos ao índice de cetano que este biocombustível apresenta. O biodiesel possui um maior índice de cetano que o diesel, e segundo BEZERRA (2010), valores baixos de cetano causam problemas, tais como, uma maior emissão de gases de escape.

O número de cetano está especialmente relacionado à qualidade da combustão das misturas de óleo diesel, uma vez que representa a inflamabilidade do combustível. Baixos valores de cetano acarretam em longo tempo de atraso de ignição, em outras palavras, do momento em que se injeta o combustível até o início da combustão leva-se um bom tempo,

enquanto altos valores de cetano promovem uma rápida autoignição do combustível, sendo que uma boa combustão deve ser suave, completa e ocorrer com rápida ignição.

Outro fato que merece destaque no que tange às vantagens ambientais do biodiesel, é que, enquanto no diesel derivado de petróleo, a adição de enxofre é necessária para adequar a viscosidade do combustível, no biodiesel isso não ocorre, e desta forma este biocombustível é livre de enxofre em sua composição e não emite gases sulfurados, causadores das chuvas ácidas.

2.2 – EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

As equações de estado (EE) que tem a capacidade de descrever como os sistemas termodinâmicos se comportam em amplas faixas de temperatura, pressão e composição. Elas são muito úteis em estimativas, modelagem e projetos. Estas auxiliam na seleção correta de solventes, obtenção de sequências de operações mais vantajosas e otimização de dimensões das operações unitárias (OLIVEIRA, 2011 apud PEREIRA, 2013). Portanto são muito importantes para os engenheiros químicos, principalmente as equações de estado cúbicas, em especial Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), oriundas da teoria de van de Waals. São muito utilizadas em processos reais devido principalmente a sua simplicidade matemática (MEDEIROS e ARREDONDO, 2008 apud PEREIRA, 2013).

De acordo com PEREIRA (2013), os modelos termodinâmicos convencionais, tais como equações de estado cúbicas e modelos de coeficiente de atividade, muitas vezes não são satisfatórios quando os sistemas são multifásicos ou multicomponentes.

Outra característica das equações de estado cúbicas, é o fato delas serem capazes de descrever sistemas em uma extensa faixa de pressão, mas não serem indicadas para sistemas que apresentem moléculas polares. O que inicialmente estendeu as equações de estado para sistemas polares, foi o uso de equações de estado cúbicas com regras de mistura de energia livre de Gibbs de excesso. Porém, quando utiliza-se equações de estado cúbicas com regras de mistura de energia livre de Gibbs de excesso complexas é ainda frequentemente necessário incluir parâmetros de interações binários dependentes da temperatura que devem ser obtidos a partir de dados experimentais (KONTOGEOGIS, 2012 apud PEREIRA, 2013).

Para misturas que contenham compostos altamente polares, o equilíbrio de fases é predito por modelos associativos e o desenvolvimento de equações de estado com associação

foi o que possibilitou a evolução da modelagem de sistemas polares e altamente não ideais em amplas faixas de temperatura e pressão.

Dependendo do sistema em questão, uma equação de estado pode se mostrar mais adequada do que outra. Dessa forma, cabe ao engenheiro aplicar a equação de estado que represente melhor à realidade de cada caso (ELLIOT *et al.*, 1998 apud PEREIRA, 2013).

2.2.1 - Peng-Robinson

“A equação de estado Peng-Robinson é uma aproximação da equação de estado de van der Waals, sendo que a primeira apresenta uma correlação semi-empírica para a constante a , tornando esta dependente da temperatura” (PEREIRA, 2013, p. 9). A equação de estado de van der Waals é dada pela Equação 2.2.1.1 e a equação de estado de Peng-Robinson pelas Equações 2.2.1.2 ou 2.2.1.4.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.2.1.1)$$

$$Z = \frac{1}{(1-b\rho)} - \frac{a}{bRT} \frac{b\rho}{1+2b\rho-b^2\rho^2} \quad (2.2.1.2)$$

Sendo:

$$\rho = \frac{1}{V} \quad (2.2.1.3)$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2+2bV-b^2} \quad (2.2.1.4)$$

Em que o parâmetro a , é dado pela Equação:

$$a = a_c a \quad (2.2.1.5)$$

Sendo:

$$a_c = 0,45723553 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.2.1.6)$$

$$a_c = [1 + k(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (2.2.1.7)$$

$$k = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26993\omega^2 \quad (2.2.1.8)$$

E o parâmetro b, é dado pela Equação:

$$b = 0,07779607R \frac{T_c}{P_c} \quad (2.2.1.9)$$

Em que T_c e p_c são as temperaturas e pressões críticas. A introdução do fator acêntrico (ω) permite a obtenção valores mais acurados de pressão de vapor. “O fator acêntrico é igual a zero para moléculas esféricas, tais como de argônio, xenônio e metano. Valores deste, diferentes de zero indicam moléculas que desviam da simetria esférica, por isso são denominadas acêntricas” (PEREIRA, 2013, p. 10). O fator acêntrico é dado pela Equação 2.2.1.9:

$$\omega \equiv -1 - \log_{10} \left[\frac{p^{sat}}{p_c} \right]_{T_r=0,7} \quad (2.2.1.10)$$

2.2.2 - Soave-Redlich-Kwong

“A equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong é proveniente da equação de Redlich-Kwong, que por sua vez, é uma equação modificada da equação de van der Waals. Soave contribuiu na alteração de Redlich-Kwong introduzindo a dependência do parâmetro a

em relação ao fator acêntrico (ω). Desta forma, o modelo termodinâmico de Soave-Redlich-Kwong é dado por (ELLIOT et al., 1998)” (PEREIRA, 2013, p. 11):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (2.2.2.1)$$

Na forma explícita em Z, tem-se:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{aV}{RT(V+b)} \quad (2.2.2.2)$$

Em que o parâmetro a, é dado pela Equação:

$$a = a_c a \quad (2.2.2.3)$$

Sendo:

$$a_c = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.2.2.4)$$

$$a_c = [1 + k(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (2.2.2.5)$$

$$k = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (2.2.2.6)$$

E o parâmetro b, é dado pela Equação:

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.2.2.7)$$

“Esta equação de estado pode ser utilizada, assim como a equação de Peng-Robinson, também para misturas, desde que em conjunto com uma regra de mistura” (PEREIRA, 2013, p.11).

2.2.3 - Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV)

A equação de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) é similar à equação de Peng-Robinson “com a modificação do parâmetro $a(T_r)$ que possui dois parâmetros ajustáveis (k e k_1) que são função do fator acêntrico, assim” (BINDES et al.,2015):

$$a(T_r) = \left[1 + \left(k + k_1(1 - \sqrt{T_r})(0,7 - T_r) \right) (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (2.2.3.1)$$

$$k = 0,378893 + 1,4898153\omega - 0,171131848\omega^2 + 0,0196554\omega^3 \quad (2.2.3.2)$$

“No caso de misturas os parâmetros a e b são obtidos através das equações específicas” (BINDES et al.,2015).

3 – METODOLOGIA

3.1 – MODELOS PARA ESTIMATIVA DE DENSIDADE DE LÍQUIDOS PUROS

“A equação de Rackett (REID et al., 1987) e suas versões modificadas (SPENCER e DANNER,1972) representam um método para estimar a densidade de líquidos puros, na saturação (ρ^{sat}). A predição do valor da densidade requer o conhecimento das propriedades críticas das substâncias, massa molar (MW) e estimativa de Z_{RA} ” (BINDES et al., 2015):

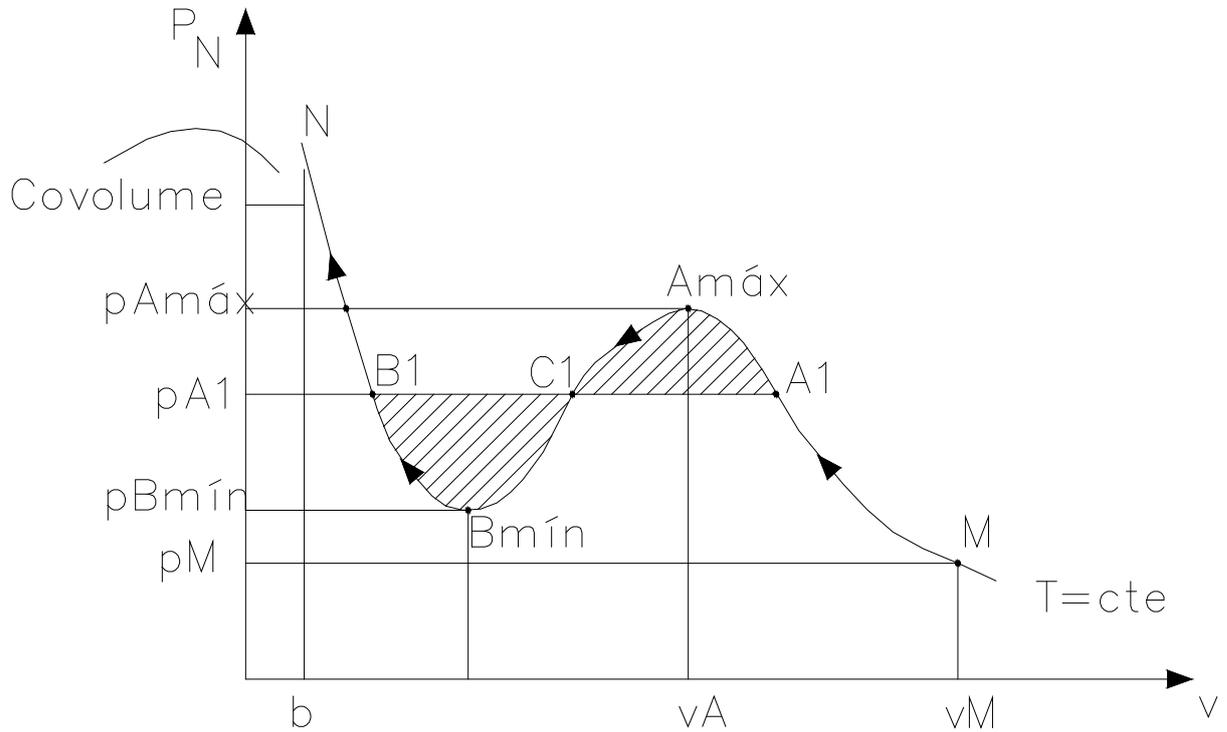
$$\rho^{\text{sat}} = \frac{\text{MW}}{\frac{RT_c}{P_c} Z_{\text{RA}}^{[1+(1-T/T_c)^{2/7}]}} \quad (3.1.1)$$

Os dados de equilíbrio de compostos envolvidos na síntese do biodiesel têm sido geralmente correlacionados pelas equações de estado cúbicas que são aplicadas para estimar a densidade de sistemas bifásicos: van der Waals, Peng-Robinson e Peng-Robinson-Stryjek-Vera.

3.2 – MODELOS PARA ESTIMATIVA DE PRESSÃO DE SATURAÇÃO

A Figura 3.2.1 possibilita um melhor entendimento da regra das áreas de Maxwell. “A equação de estado cúbica se comporta como a curva NM que possui todos os pontos à temperatura (T) constante. Dessa forma, existe uma pressão (p_{A1}), que é a pressão de vapor, ou de saturação, do composto de forma que ao somar o as áreas B1-Bmin-C1 e C1Amax-A1 o resultado é nulo, ou seja, as áreas se cancelam” (OLIVEIRA et al., 2015), e assim, tem-se a Equação 3.2.1.

Figura 3.2.1 - Gráfico ilustrativo num plano P-V-T para uma substância pura



Fonte: OLIVEIRA et al. (2015)

$$p_i^{\text{vap}} = \frac{\int_{V_1}^{V_2} p dV}{(V_2 - V_1)} \quad (3.2.1)$$

Uma equação de estado cúbica em função da temperatura e volume deve assumir a posição da pressão p dentro do integral na Equação 3.2.1.

3.3 – MODELOS PARA ESTIMATIVA DO CALOR DE VAPORIZAÇÃO

Equação de Clausius-Clapeyron para predição da entalpia de vaporização de um composto i :

$$\frac{dp^{\text{vap}}}{dT} = \frac{\Delta H^{\text{vap}}}{T \Delta V} = \frac{\Delta H^{\text{vap}}}{T(V^v - V^l)} \quad (3.3.1)$$

$(V^v - V^l)$ pode ser obtida pela mesma equação cúbica empregada para o cálculo dos dados de pressão de vapor em função da temperatura. Segundo OLIVEIRA et al. (2015), a

equação que proporcionar os resultados de pressão de vapor mais próximos dos experimentais será utilizada na estimativa de entalpia de vaporização pela Equação de Clausius-Clapeyron.

4 - ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DE DADOS

A equação de Rackett, bem como as demais equações de estado cúbicas mencionadas no Item 3.1 do presente trabalho, foi utilizada na obtenção de estimativas da densidade dos fluidos. Os resultados (volume molar ou densidade) obtidos pelos modelos foram comparados aos valores experimentais por meio do cálculo do desvio relativo e também do desvio relativo médio (desvio relativo para todos os N pontos utilizados), dados pelas seguintes Equações 4.1 e 4.2, respectivamente.

$$RD = \frac{|\rho_{\text{esti}} - \rho_{\text{expi}}|}{\rho_{\text{expi}}} 100\% \quad (4.1)$$

$$DRM = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\rho_{\text{esti}} - \rho_{\text{expi}}|}{\rho_{\text{expi}}} \quad (4.2)$$

A Tabela 4.1 apresenta valores de volume molar experimentais (à 25 °C) de alguns álcoois e parafinas relacionados à produção de biocombustíveis, assim como o desvio relativo entre estes valores e os de volume molar estimado pelas Equações de Rackett, van der Waals, Peng-Robinson e Peng-Robinson-Stryjek-Vera.

Tabela 4.1 – Desvio relativo entre as estimativas de volume molar para álcoois e parafinas, e os valores experimentais à 298,15 K

Componente	V^{exp} (mL/mol) (Perry)	RD (%)			
		Rackett	SRK	PR	PRSV
Hexanol	125,2	0,913	75,2	0,037	0,037
Dodecanol	224,3	4,786	86,4	6,63	6,63
Hexadecanol	298,9	5,575	144,9	39,4	39,4
Dodecano	228,3	15,56	95,8	12,3	12,3
Hexadecano	294,5	17,74	112,4	21,7	21,7

Fonte: BINDES et al. (2015)

Analisando-se a Tabela 4.1, é possível observar que, a equação de Rackett, seguida da equação cúbica de Peng Robinson, apresentou as estimativas de volume molar mais próximas do valor experimental para todos os compostos tabelados. No caso das parafinas, observa-se contudo, que nem mesmo utilizando-se a equação de Rackett ou a equação de Peng Robinson, os valores obtidos apresentaram uma precisão adequada, pois o desvio relativo calculado é considerável, o que leva à conclusão da necessidade de estudos que visem obter um modelo mais apropriado para estes compostos.

As Tabelas 4.2 e 4.3 fornecem os valores de volume molar dos ácidos Palmítico e Láurico, obtidos utilizando-se as Equações de van der Waals, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson, bem como os valores experimentais e os desvios relativos calculados.

Tabela 4.2 – Volume molar do Ácido Palmítico experimental e calculado pelas equações cúbicas

Ácido Palmítico								
T	V _{exp}	Referência	VdW	RD (%)	SRK	RD (%)	PR	RD (%)
498,6	340,068	(1)	728,58	114,25	442,27	30,05	394,34	15,96
509,0	344,312		735,85	113,72	445,94	29,52	397,46	15,44
517,3	347,196		741,89	113,68	449,03	29,33	400,10	15,24
523,4	348,948		746,46	113,92	451,41	29,37	402,13	15,24
527,9	350,24		749,90	114,11	453,23	29,41	403,68	15,26
DRM (%)				113,94		29,53		15,43
a (Pa. m ⁶ . mol ⁻²) *			12,062		36,161		37,818	
b. 10 ⁴ (m ³ . mol ⁻¹)*			5,256		3,408		3,795	

(1) [COSTELLO e BOWDEN,1958], *valores de 'a' obtidos para T = 298,15 K.

Fonte: BINDES et al. (2015)

Tabela 4.3 - Volume molar do Ácido Láurico experimental e calculado pelas equações cúbicas

Ácido Láurico								
T	V _{exp}	Referência	vdW	RD (%)	SRK	RD (%)	PR	RD (%)
444,6	243,443	(1)	522,836	114,77	325,581	33,74	289,745	19,02
458,9	246,512		529,875	114,95	329,348	33,60	292,921	18,83
468,5	248,625		534,831	115,12	332,057	33,56	295,208	18,74
475	250,073		538,299	115,26	333,981	33,55	296,834	18,70
479,6	251,13		540,812	115,35	335,388	33,55	298,024	18,67
DRM (%)				115,1		33,6		18,8
a (Pa. m ⁶ . mol ⁻²) *			8,403		20,98		21,43	
b. 10 ⁴ (m ³ . mol ⁻¹)*			4,032		2,510		2,795	

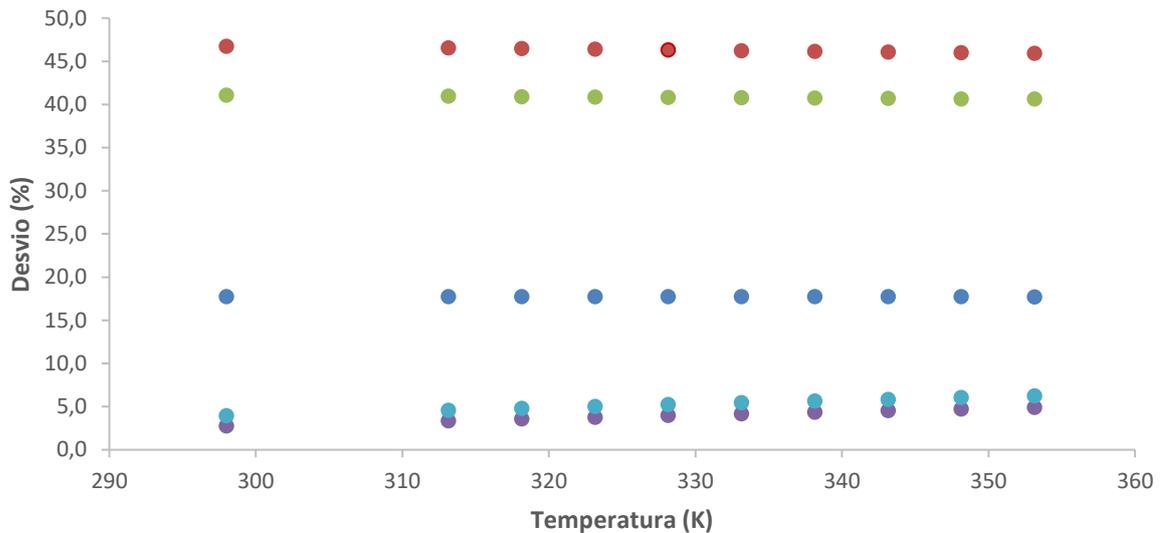
(1) [COSTELLO e BOWDEN, 1958], *valores de 'a' obtidos para T = 298,15 K.

Fonte: BINDES et al. (2015)

Dentre as equações de estado cúbicas utilizadas para o cálculo do volume molar nas Tabelas 4.2 e 4.3, é possível afirmar analisando-se o desvio relativo médio obtido com os resultados de cada uma das equações, que a equação que melhor prevê o volume molar, tanto para o Ácido Palmítico quanto para o Ácido Láurico, é a Equação de Peng-Robinson.

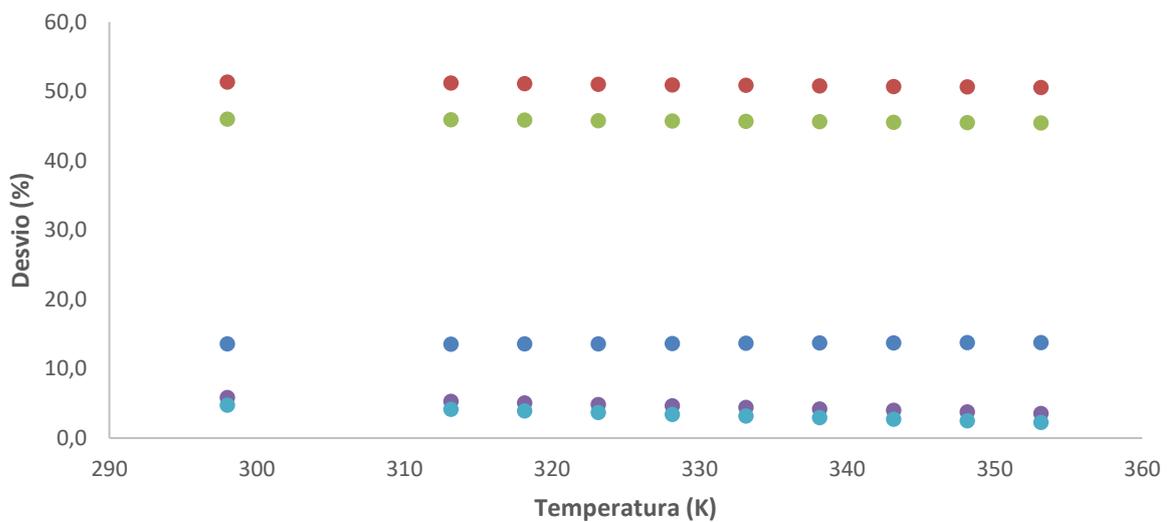
As Figuras 4.1,4.2 e 4.3 ilustram, para os compostos Laureato, Palmitato e Esterato de Metila, os desvios relativos entre a densidade experimental e a densidade estimada pelas Equações de Rackett, van der Waals, Peng-Robinson e Peng-Robinson-Stryjek-Vera.

Figura 4.1 - Desvios relativos à densidade experimental para o Laureato de Metila (● Rackett modificada; ● Rackett; ● vdW ● PR ● PRSV)



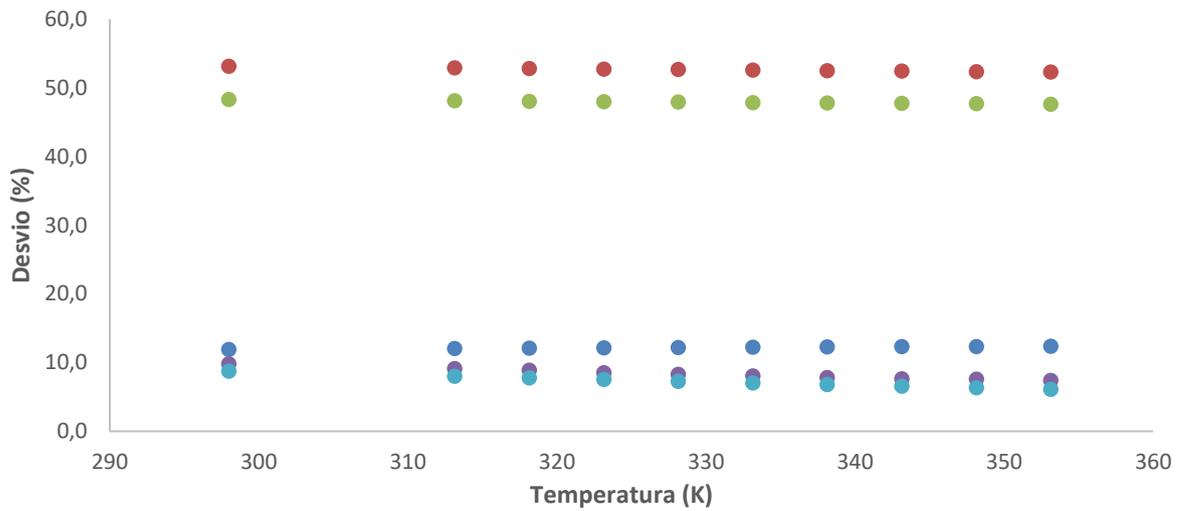
Fonte: BINDES et. al (2015)

Figura 4.2 - Desvios relativos à densidade experimental para o Palmitato de Metila (● Rackett modificada; ● Rackett; ● vdW ● PR ● PRSV)



Fonte: BINDES et al. (2015)

Figura 4.3 - Desvios relativos à densidade experimental para o Esterato de Metila. (● Rackett modificada; ● Rackett; ● vdW ● PR ● PRSV)

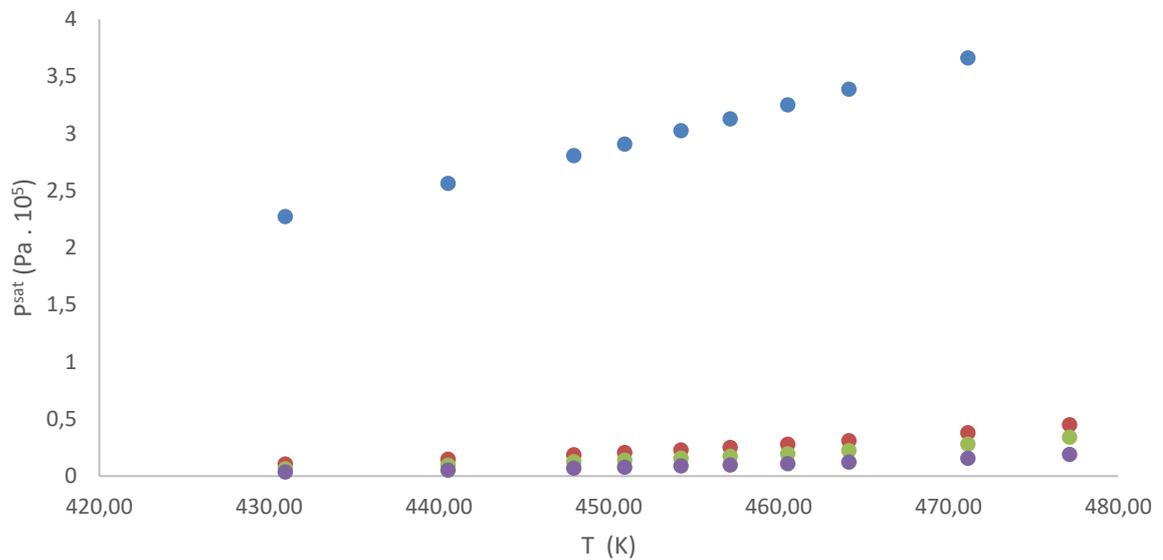


Fonte: BINDES et al. (2015)

Depois de terem sido analisados os desvios relativos nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, observa-se que para o Laureato de metila, Peng-Robinson foi a equação que proporcionou melhores estimativas, uma vez que menores desvios foram obtidos, já para o Palmitato e para o Esterato de metila, os menores desvios foram notados com os resultados da equação de Peng-Robinson-Stryjek-Vera.

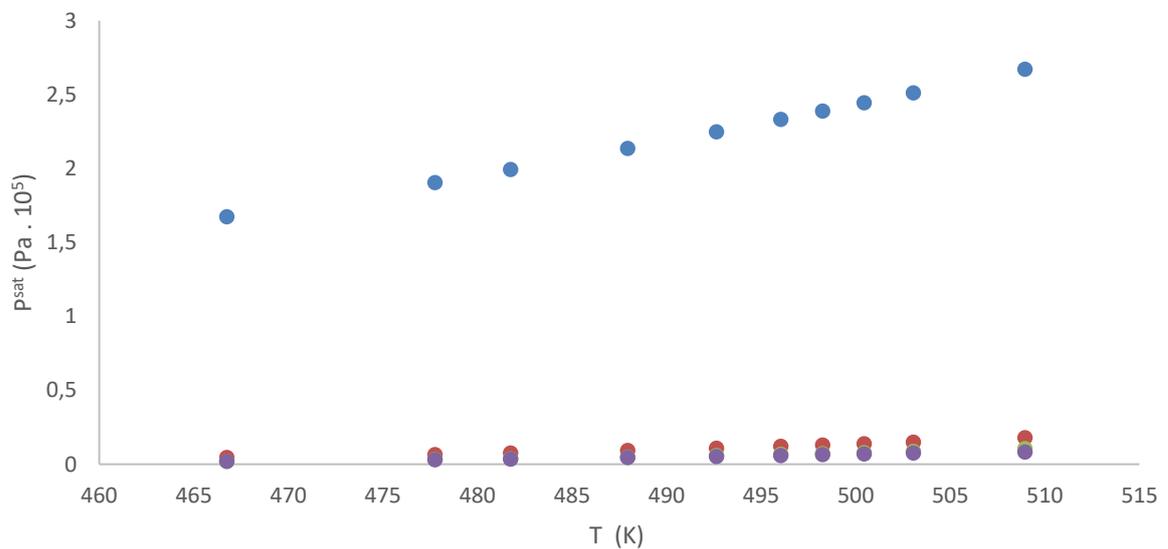
Também foi utilizada a regra das áreas de Maxwell associada a uma equação de estado cúbica (van der Waals, Peng-Robinson e Peng-Robinson-Stryjek-Vera) para estimar a pressão de saturação do Laureato, Palmitato e Esterato de Metila. As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam, para fins de comparação, os dados de pressão de vapor estimados bem como os valores experimentais.

Figura 4.4 - Pressão de vapor experimental e calculada para o Laureato de Metila (● van der Waals; ● Peng-Robinson; ● PRSV ● Experimental)



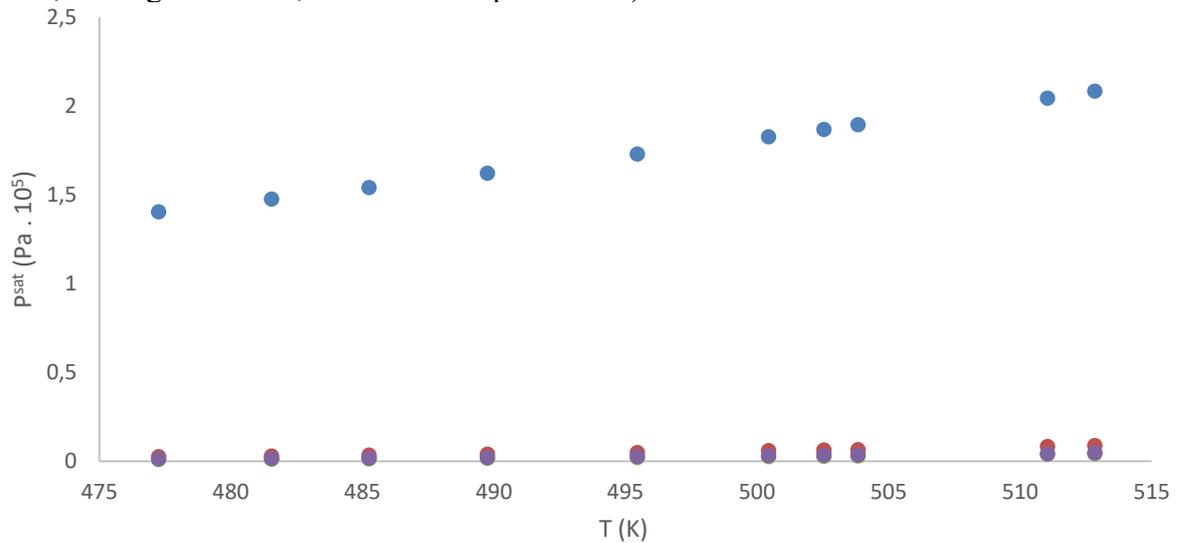
Fonte: OLIVEIRA et al. (2015)

Figura 4.5 - Pressão de vapor experimental e calculada para o Palmitato de Metila (● van der Waals; ● Peng-Robinson; ● PRSV ● Experimental)



Fonte: OLIVEIRA et al. (2015)

Figura 4.6 - Pressão de vapor experimental e calculada para o Esterato de Metila (● van der Waals; ● Peng-Robinson; ● PRSV ● Experimental)



Fonte: OLIVEIRA et al. (2015)

Analisando-se as Figuras 4.4-4.6, observa-se que a equação de van der Waals proporciona estimativas de pressão de vapor para componentes do biodiesel pouco confiáveis, e, portanto, não deve ser aplicada para tal predição. Já as equações de Peng-Robinson e Peng-Robinson-Stryjek-Vera, por sua vez, se mostraram muito precisas em prever a pressão de saturação, principalmente para os ésteres de ácidos graxos.

Levando-se em conta o fato da equação de Peng-Robinson ser mais simples que a Equação de Peng-Robinson-Stryjek-Vera, a primeira é a mais indicada aos cálculos de projetos.

O desvio relativo (DR) e o desvio relativo médio (DRM), calculados a partir dos resultados de pressão de vapor estimados pelos modelos e dos dados experimentais de P^{sat} relatados em NIST ThermoData Engine 103b, estão dispostos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Desvios relativos médios dos valores calculados de P^{sat} para cada EEC

Composto	Faixa de P^{sat} (Pa)	DRM (%) ^a vdW	DRM (%) ^b PR	DRM (%) ^c PRSV
Laureato de metila	3605 – 19003	3639,46	150,93	70,56
Palmitato de metila	1881 – 8180	4632,24	106,78	10,09
Esterato de metila	1250 – 4763	7009,09	90,87	16,31

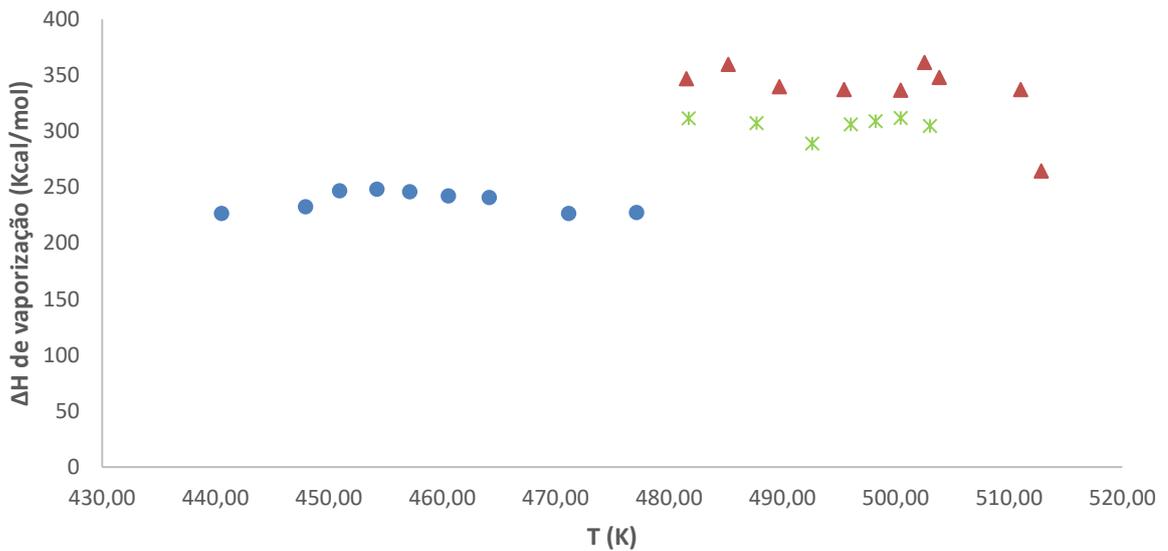
Fonte: OLIVEIRA et al. (2015)

Analisando-se os resultados contidos na Tabela 4.4, nota-se que a equação Peng-Robinson-Stryjek-Vera foi a que proporcionou o menor desvio e, portanto, é a equação que

melhor descreve a P^{sat} de ésteres metílicos de alto peso molecular (normalmente presentes no bioóleo).

Tendo-se observado que o menor desvio relativo de P^{sat} foi obtido ao se utilizar a equação de PRSV, adotou-se então, esta equação cúbica associada à equação de Clausius-Clapeyron para calcular ΔH^{vap} . Os resultados estão apresentados na Figura 4.7.

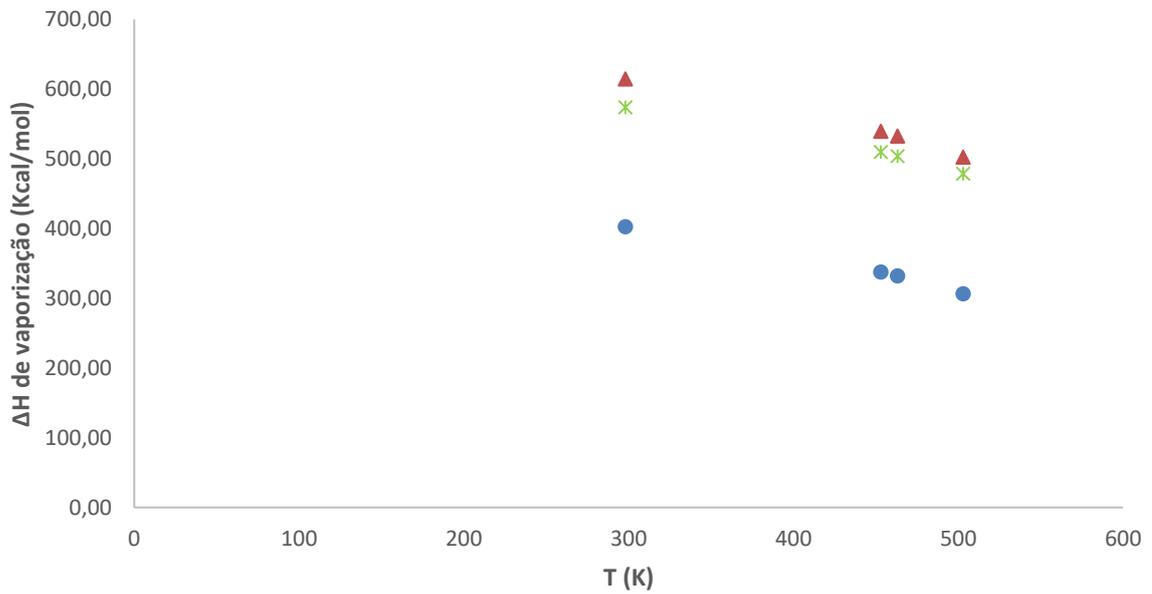
Figura 4.7 - ΔH^{vap} estimado pela equação de Clapeyron utilizando a equação de PRSV (● Laureato de Metila; ▲ Palmitato de Metila; X Esterato de Metila)



Fonte: OLIVEIRA et al. (2015)

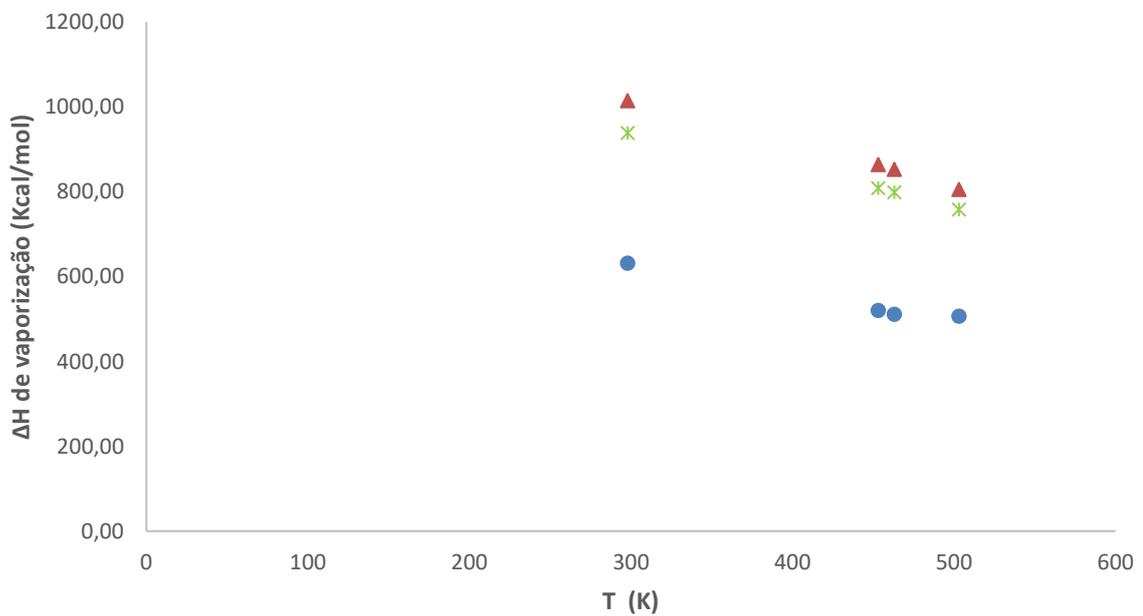
As Equações de Meyra e Watson também foram empregadas para predizer ΔH^{vap} , como pode ser visto nas Figuras 4.8 e 4.9 respectivamente.

Figura 4.8 - ΔH^{vap} calculado pela equação de Meyra (● Laureato de Metila; ▲ Palmitato de Metila; X Esterato de Metila)



Fonte: OLIVEIRA et al. (2015)

Figura 4.9 - ΔH^{vap} calculado pela equação de Watson (● Laureato de Metila; ▲ Palmitato de Metila; X Esterato de Metila)



Fonte: OLIVEIRA et al. (2015)

A Tabela 4.5 ilustra os desvios calculados com base nos valores experimentais de ΔH^{vap} e nos valores encontrados utilizando-se as equações de Watson e Meyra.

Tabela 4.5 – Desvios relativos de ΔH^{vap} em relação aos valores experimentais

Compostos	T / (K)	DRM (%)^a Meyra	DRM (%)^b Watson
Laureato de metila	298	19,67	86,71
Palmitato de metila		50,03	149,62
Esterato de metila		26,19	104,58
Palmitato de metila	473-503	100,29	219,78

Fonte: OLIVEIRA et al. (2015)

Analisando-se a Tabela 4.5, conclui-se que as equações de Watson e Meyra não são precisas na predição do ΔH^{vap} para os ésteres em questão, uma vez que os desvios encontrados foram consideravelmente altos, e, portanto, o emprego de tais equações não se mostra recomendável para obter tais estimativas.

5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – CONCLUSÕES

Para propor estimativas da densidade, ou volume molar, de substâncias da área de pesquisa dos biocombustíveis, as equações cúbicas a três parâmetros se mostraram as mais adequadas, enquanto a equação de van de Waals se revelou uma opção de modelo que não deve ser aplicada.

Em relação às predições de pressão de saturação dos compostos Laureato, Palmitato e Esterato de Metila, ótimos resultados foram observados empregando-se Peng-Robinson e Peng-Robinson-Stryjek-Vera associados à regra das áreas de Maxwell.

Assim sendo, dentre as três equações de estado utilizadas, a equação de Peng-Robinson-Stryjek-Vera revelou-se a equação mais apropriada para estimar a pressão de saturação, e por isso foi aliada a Clausius-Clapeyron para calcular a entalpia de vaporização de compostos relacionados aos biocombustíveis, sendo obtidos resultados satisfatórios quando comparados aos valores experimentais da literatura.

Quanto às equações de Watson e Meyra, estas não se mostraram efetivas em calcular valores de ΔH^{vap} , pois seus resultados divergiram significativamente dos experimentais publicados na literatura.

5.2 – SUGESTÕES

De acordo com os resultados observados no presente trabalho, sugere-se que estudos sejam feitos visando à obtenção de modelos que realizem boas estimativas de volume molar para as parafinas.

Obter estimativas das propriedades termodinâmicas, empregando-se as equações de estado para mais compostos de cadeia carbônica longa.

Realizar estudos para predição da entalpia de vaporização e fusão dos compostos da área de biocombustíveis.

Iniciar estudos com sistemas reacionais em que as propriedades estimadas possam ser utilizadas.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, R. R. Biocombustíveis no Brasil. Disponível em: <<http://brasilecola.uol.com.br/geografia/biocombustiveis-no-brasil.htm>>. Acesso em: 13 de nov. 2017.

ALVES, L. Índice de Cetano. Disponível em: <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/indice-cetano.htm>>. Acesso em: 14 nov. 2017

ANP. Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis>>. Acesso em: 06 set. 2017.

BEZERRA, I.M. Obtenção de novos antioxidantes aplicados no biodiesel. Natal, UFRN, 2010. 46p.

BINDES, M.M.M., CRISOSTOMO, C.A.B., DIAS, L.M., OLIVEIRA, M.D.R., FRANCO JÚNIOR, M.R. Estimativa de densidade biocombustíveis visando projeto de motores a diesel utilizados na área rural. In: CONGRESSO SOBRE GERAÇÃO DISTRIBUÍDA E ENERGIA NO MEIO RURAL, 10, São Paulo, 2015, Anais ... São Paulo, 2015.

CULTURA MIX.O Ciclo do Carbono. Disponível em: <<http://meioambiente.culturamix.com/natureza/o-ciclo-do-carbono>>. Acesso em: 17 nov. 2017.

FIGUEREDO, A.L. Determinação e modelagem de dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema o ácido oleico e etanol. Natal, UFRN, 2013. 54p.

OLIVEIRA, M.D.R., DIAS, L.M., SANTOS, B.V., FRANCO JÚNIOR, M.R. Predição da pressão de vapor e do calor de vaporização de compostos relacionados à produção de biocombustíveis. Revista de Engenharia Química e Química – REQ², v.0, n.0, 2015.

PEREIRA, L.M. Modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases de sistemas CO₂+álcoois. Curitiba, UFPR, 2013. 96p.

ROSADO, A.F.S. Equilíbrio de fases em sistemas biocombustíveis. Bragança, IPB, 2008. 50p.

RUSCHEL, C.F.C, HUANG, C.T., SAMIOS, D., FERRÃO, M.F., YAMAMOTO, C.I., PLOCHARSKI, R.C.B. Determinação do Número de Cetano de Blendas de Biodiesel/Diesel Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Médio e Regressão Multivariada. Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, v.6, n.1, jan./mar. 2014.

SANTOS, J.B.; ALMEIDA, J.V. Os biocombustíveis e seus impactos ambientais e suas medidas mitigadoras. Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, v.1, p. 227-231, 2010.

SAUER, I. Biocombustíveis no Brasil. Disponível em: <https://sistemas.mre.gov.br/kitweb/datafiles/NovaDelhi/pt-br/file/Biocombustiveis_03-biocombustiveisnobrasil.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2017.

SCHIRMER, W.N.; GAUER, M.A. Os biocombustíveis no Brasil: panorama atual, emissões gasosas e os métodos analíticos de monitoramento da qualidade do ar referente a gases de natureza orgânica. Ambiência, Guarapuava, v.8, n.1, p.139-157, jan. /abr.2012.

SCHOBERT, H.H. Chemistry of Fossil Fuel and Biofuels. 1.ed. Reino Unido, Cambridge University Press, 2013. 497 p (Cambridge Series in Chemical Engineering).

UNICA. Mapa da produção. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/mapa-da-producao/>>. Acesso em: 14 nov. 2017.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



A utilização de equações de estado (EE) na predição de propriedades termodinâmicas de sistemas biocombustíveis

Autora: Jéssica Luíza Souza Pereira Dias

Uberlândia - MG

2017