



Estimativa da Viscosidade e Densidade de Óleos Vegetais

Ana Carolina Mazoto de Almeida
Gustavo Araujo da Costa

Projeto Final de Curso

Orientador

Professora Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D. Sc.

Dezembro de 2012

Estimativa da Viscosidade e Densidade de Óleos Vegetais

Ana Carolina Mazoto de Almeida

Gustavo Araujo da Costa

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Tânia Suaiden Klein

Priscilla Filomena F. Amaral

Luciana L. de Pinho R. de Andrade

Orientado por:

Raquel Massad Cavalcante, D.Sc.

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Setembro de 2012

Almeida, Ana Carolina Mazoto de
Costa, Gustavo Araujo
Estimativa da Viscosidade e Densidade de Óleos Vegetais. Rio de Janeiro:
UFRJ/EQ, 2012. (Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola
de Química, 2012. Orientador: Silvia Maria Cruzeiro da Silva
1. Óleos Vegetais. 2. Viscosidade. 3. Densidade. 4. Projeto Final. (Graduação –
UFRJ/EQ). 5. Silvia Maria Cruzeiro da Silva. I. Estimativa da Viscosidade e
Densidade de Óleos Vegetais.

“Não perca seu coração, você vai precisar dele”

Daniel Johns

Agradecimentos

Ana Carolina Mazoto de Almeida

Agradeço aos meus pais por me darem apoio durante todos esses anos de estudo, aos meus amigos Artur Macedo Mota e Marcelo Ribeiro, pelo apoio em minha vida acadêmica e pessoal.

Gustavo Araujo da Costa

Agradeço à minha mãe e meu pai por me servirem de exemplo em todos os aspectos de minha vida e pelo apoio e carinho incondicionais e aos amigos pela ajuda e companheirismo em todos os momentos.

Agradecimentos em Comum:

Agradecemos às professoras Silvia e Raquel pela orientação, paciência e sabedoria.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

ESTIMATIVA DA DENSIDADE E DA VISCOSIDADE DE ÓLEOS VEGETAIS

Ana Carolina Mazoto de Almeida

Gustavo Araujo da Costa

Dezembro, 2012

Orientador: Professora Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D. Sc

Grande parte de toda a energia consumida no mundo atual é proveniente de fonte fóssil. No entanto, estas fontes são limitadas e podem ser exauridas em um futuro muito próximo. Assim, devemos olhar com uma maior atenção para fontes alternativas e renováveis de energia, tais como: biomassa, água, ventos, solar, geotérmica, hidrogênio e nuclear. Os óleos vegetais provêm de fontes renováveis e, atualmente, são uma das opções mais atrativas. Além de seus benefícios ao meio ambiente, possui um teor energético semelhante a do óleo diesel e é originado de fonte potencialmente inextinguível. Informações sobre as propriedades de transporte como viscosidade de líquidos e densidade são essenciais para o projeto de tubulações, acessórios e equipamentos utilizados na indústria de óleo e simulação de plantas. Essas propriedades afetam as características de fluxo, perda de energia devido ao atrito, coeficientes de transferência de massa e calor e seu conhecimento se torna fundamental para sua utilização de forma otimizada. Neste sentido, a literatura fornece vários modelos que relacionam a viscosidade com a temperatura e densidade versus temperatura. Foram analisados os modelos mais importantes para a estimativa da viscosidade e alguns modelos que estimam a densidade. Os modelos de estimativa da densidade foram analisados com o objetivo de serem usados nos modelos que estimam a viscosidade e utilizam muitas vezes a densidade da mistura no caso de óleos ou a densidade de componentes puros em caso de substâncias puras. As densidades dos óleos vegetais dependem linearmente da temperatura, ou seja, o gráfico da densidade versus temperatura é uma reta para os óleos vegetais. Além disso, o coeficiente angular dessas retas é o mesmo para todos os óleos. Embora a densidade do óleo a uma determinada temperatura dependa da natureza do óleo, a variação da densidade com a temperatura não depende. Os modelos que foram analisados para a estimativa da viscosidade muitas vezes são funções das propriedades dos óleos vegetais, por isso, foi necessário utilizar uma metodologia para a estimativa dessas propriedades. Neste trabalho, foi usada a metodologia de contribuição de grupos e regra de mistura. Muitos modelos que estimam viscosidade foram analisados. Alguns ajustam os coeficientes para um determinado tipo de óleo a partir de dados experimentais. Esses modelos nos fornecem o comportamento da viscosidade e também seus valores para uma possível extrapolação. Os outros modelos, basicamente, tiveram um desempenho muito parecido com exceção do modelo de Dutt.

Índice

Capítulo 1	Introdução	1
1.1	Introdução	1
1.2	Motivação do trabalho	2
1.3	Objetivos do trabalho	2
1.4	Organização do trabalho	3
Capítulo 2	Revisão Bibliográfica	4
2.1	Introdução	4
2.1.1	Viscosidade	4
2.2	Correlações para a Densidade e Viscosidade	8
Capítulo 3	Metodologia e Resultados Experimentais	27
3.1	Amostras	27
3.1.1	Composição das Amostras	27
3.1.2	Medidas experimentais da densidade	33
3.1.3	Medidas experimentais da viscosidade	38
Capítulo 4	Avaliação e Discussão dos Modelos	43
4.1	Metodologias para a Estimativa de Parâmetros	43
4.1.1	Metodologia de Contribuição de Grupo	45
4.1.1.1	Contribuição de Grupo Constantinou-Gani (1994)	45
4.1.1.2	Contribuição de Grupo Marrero-Gani (2001)	48
4.1.2	Regras de Mistura	51
4.1.2.1	Estimativa da temperatura do ponto de bolha (T_b) e do ponto de fluidez (T_m)	51
4.1.2.2	Regra de Mistura para o Volume Molar Líquido	51
4.1.2.3	Regras de Mistura para o volume crítico (V_c), temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e para o fator acêntrico (w)	52
4.1.2.3.1	Metodologia de Mo e Gubbins (1976)	52
4.1.2.3.2	Modelo Lee-Kesler (1983)	53
4.1.3	Valores estimados pelas Contribuições de Grupo e pelas Regras de Mistura	55
4.1.3.1	Temperatura do Ponto de Fluidez (T_m)	55
4.1.3.2	Temperatura do Ponto de Bolha (T_b)	56
4.1.3.3	Temperatura Crítica (T_c)	57
4.1.3.4	Pressão Crítica (P_c)	57
4.1.3.5	Estimativa do Volume Crítico (V_c)	58
4.1.3.6	Estimativa do Volume Molar Líquido (V_l)	59
4.1.3.7	Estimativa do fator acêntrico (w)	60
4.2	Comportamento da Densidade com a Temperatura	62
4.2.1	Representação da densidade por Regressão Linear	62
4.2.2	Equação de Rackett Modificada	65
4.3	Modelos Teóricos para a Estimativa da Viscosidade	73
4.3.1	Equação de Vogel (1921)	73
4.3.2	Regra de Mistura Grunberg-Nissan (1949) para o cálculo da viscosidade de mistura	76
4.3.3	Modelo ASTM(1981)	88
4.3.4	Modelo Dutt (1990)	93
4.3.5	Modelo Pedersen (1984)	96
4.3.6	Modelo Aasberg-Petersen (1991)	104
4.3.7	Modelo Ceriani (2007)	110
Capítulo 5	Conclusões e Sugestão	117

Índice das Figuras

Figura 2.1	Líquido movendo-se a uma taxa de cisalhamento dy/dt devido à aplicação de uma tensão cisalhante τ .	4
Figura 2.2	Relação entre a tensão cisalhante e a taxa de deformação para os fluidos newtonianos e não newtoniano.	5
Figura 2.3	Moléculas de triglicerídeo com ácidos graxos iguais distintos.	6
Figura 2.4	Triglicerídeo formado pelos ácidos, palmítico, oleico e linolênico (mais conhecido como ômega 3)	7
Figura 3.1	Densímetro utilizado no experimento, Anton Paar modelo 4500 .	34
Figura 3.2	Dados experimentais de densidade <i>versus</i> temperatura das amostras dos óleos vegetais	37
Figura 3.3	Reômetro utilizado no experimento, Brookfield modelo DV-III Ultra.	38
Figura 3.4	Dados experimentais de viscosidade <i>versus</i> temperatura das amostras dos óleos vegetais.	41
Figura 3.5	Dados experimentais de viscosidade <i>versus</i> temperatura das amostras dos óleos vegetais, exceto a mamona.	42
Figuras 4.1 e 4.2	Dados experimentais e ajuste linear dos valores de densidade do óleo de Algodão e do óleo de Amêndoas, respectivamente, para a faixa de temperatura 20 – 80°C.	63
Figuras 4.3 e 4.4	Dados experimentais e ajuste linear dos valores de densidade do óleo de Amendoim e do óleo de Arroz, respectivamente, para a faixa de temperatura 20 – 80°C.	63
Figuras 4.5 e 4.6	Dados experimentais e ajuste linear dos valores de densidade do óleo de Babaçu e do óleo de Canola, respectivamente, para a faixa de temperatura 20 – 80°C.	63
Figuras 4.7 e 4.8	Dados experimentais e ajuste linear dos valores de densidade do óleo de Coco e do óleo de Dendê, respectivamente, para a faixa de temperatura 20 – 80°C	64
Figuras 4.9 e 4.10	Dados experimentais e ajuste linear dos valores de densidade do óleo de Girassol e do óleo de Linhaça, respectivamente, para a faixa de temperatura 20 – 80.	64
Figuras 4.11 e 4.12	Dados experimentais e ajuste linear dos valores de densidade do óleo de Mamoma e do óleo de Milho, respectivamente, para a faixa de temperatura 20 – 80°C.	64
Figuras 4.13 e 4.14	Dados experimentais e ajuste linear dos valores de densidade do óleo de Oliva e do óleo de Pinhão Manso, respectivamente, para a faixa de temperatura 20 – 80°C.	65
Figuras 4.15	Dados experimentais e ajuste linear dos valores de densidade do óleo de Soja para a faixa de temperatura 20 – 80°C.	65

Figuras 4.16 e 4.17	Valores experimentais de densidade e os valores estimados pela Equação de Rackett Modificada para os óleos de Algodão e Amêndoas, na faixa 20 – 80°C.	69
Figuras 4.18 e 4.19	Valores experimentais de densidade e os valores estimados pela Equação de Rackett Modificada para os óleos de Amendoim e Arroz, na faixa 20 – 80°C.	69
Figuras 4.20 e 4.21	Valores experimentais de densidade e os valores estimados pela Equação de Rackett Modificada para os óleos de Babaçu e Canola, na faixa 20 – 80°C.	69
Figuras 4.22 e 4.23	Valores experimentais de densidade e os valores estimados pela Equação de Rackett Modificada para os óleos de Coco e Dendê, na faixa 20 – 80°C.	70
Figuras 4.24 e 4.25	Valores experimentais de densidade e os valores estimados pela Equação de Rackett Modificada para os óleos de Girassol e Linhaça, na faixa 20 – 80°C.	70
Figuras 4.26 e 4.27	Valores experimentais de densidade e os valores estimados pela Equação de Rackett Modificada para os óleos de Mamona e Milho, na faixa 20 – 80°C.	70
Figuras 4.28 e 4.29	Valores experimentais de densidade e os valores estimados pela Equação de Rackett Modificada para os óleos de Oliva e Pinhão Manso, na faixa 20 – 80°C.	71
Figuras 4.30	Valores experimentais de densidade e os valores estimados pela Equação de Rackett Modificada para o óleo de Soja, na faixa 20 – 80°C.	71
Figuras 4.31 e 4.32	Valores experimentais da viscosidade e a curva gerada pelo Modelo de Vogel para os óleos de Algodão e Amêndoas, respectivamente.	74
Figuras 4.33 e 4.34	Valores experimentais da viscosidade e a curva gerada pelo Modelo de Vogel para os óleos de Amendoim e de Arroz, respectivamente.	74
Figuras 4.35 e 4.36	Valores experimentais da viscosidade e a curva gerada pelo Modelo de Vogel para os óleos de Babaçu e Canola, respectivamente.	74
Figuras 4.37 e 4.38	Valores experimentais da viscosidade e a curva gerada pelo Modelo de Vogel para os óleos de Coco e Dendê, respectivamente.	75
Figuras 4.39 e 4.40	Valores experimentais da viscosidade e a curva gerada pelo Modelo de Vogel para os óleos de Girassol e Linhaça, respectivamente.	75
Figuras 4.41 e 4.42	Valores experimentais da viscosidade e a curva gerada pelo Modelo de Vogel para os óleos de Mamona e Milho, respectivamente.	75
Figuras 4.43 e 4.44	Valores experimentais da viscosidade e a curva gerada pelo Modelo de Vogel para os óleos de Oliva e Pinhão Manso, respectivamente.	76
Figura 4.45	Valores experimentais da viscosidade e a curva gerada pelo Modelo de Vogel para o óleo de Soja.	76
Figuras 4.46 e 4.47	Ajuste da Equação de Vogel para o comportamento da viscosidade dinâmica da tricaprilina (C 8:0) e da tricaprina (C10:0).	82

Figuras 4.48 e 4.49	Ajuste da Equação de Vogel para o comportamento da viscosidade dinâmica da trilaurina (C 12:0) e da trimiristina (C14:0).	82
Figuras 4.50 e 4.51	Ajuste da Equação de Vogel para o comportamento da viscosidade dinâmica da tripalmitina (C 16:0) e da triestearina (C18:0).	83
Figuras 4.52 e 4.53	Ajuste da Equação de Vogel para o comportamento da viscosidade dinâmica da trioleína (C 18:1) e da trilinoleína (C18:2).	83
Figura 4.54	Ajuste da Equação de Vogel para o comportamento da viscosidade dinâmica da trilinolenina (C 18:3).	83
Figuras 4.55 e 4.56	Valores experimentais de viscosidade dinâmica e os valores estimados pelo Modelo Grunberg-Nissan para os óleos de Algodão e Amêndoas, respectivamente.	84
Figuras 4.57 e 4.58	Valores experimentais de viscosidade dinâmica e os valores estimados pelo Modelo Grunberg-Nissan para os óleos de Amendoim e Arroz, respectivamente.	85
Figuras 4.59 e 4.60	Valores experimentais de viscosidade dinâmica e os valores estimados pelo Modelo Grunberg-Nissan para os óleos de Babaçu e Canola, respectivamente.	85
Figuras 4.61 e 4.62	Valores experimentais de viscosidade dinâmica e os valores estimados pelo Modelo Grunberg-Nissan para os óleos de Coco e Dendê, respectivamente..	85
Figuras 4.63 e 4.64	Valores experimentais de viscosidade dinâmica e os valores estimados pelo Modelo Grunberg-Nissan para os óleos Girassol e Linhaça, respectivamente.	86
Figuras 4.65 e 4.66	Valores experimentais de viscosidade dinâmica e os valores estimados pelo Modelo Grunberg-Nissan para os óleos de Milho e Oliva, respectivamente.	86
Figuras 4.67 e 4.68	Valores experimentais de viscosidade dinâmica e os valores estimados pelo Modelo Grunberg-Nissan para os óleos de Pinhão Manso e Soja, respectivamente.	86
Figuras 4.69 e 4.70	Valores experimentais de viscosidade cinemática e os valores estimados pelo Modelo ASTM para o óleo de Algodão e o óleo de Amêndoas.	89
Figuras 4.71 e 4.72	Valores experimentais de viscosidade cinemática e os valores estimados pelo Modelo ASTM para o óleo de Amendoim e o óleo de Arroz.	89
Figuras 4.73 e 4.74	Valores experimentais de viscosidade cinemática e os valores estimados pelo Modelo ASTM para o óleo de Babaçu e o óleo de Canola.	90
Figuras 4.75 e 4.76	Valores experimentais de viscosidade cinemática e os valores estimados pelo Modelo ASTM para o óleo de Coco e o óleo de Dendê.	90
Figuras 4.77 e 4.78	Valores experimentais de viscosidade cinemática e os valores estimados pelo Modelo ASTM para o óleo de Girassol e o óleo de Linhaça.	90
Figuras 4.79 e 4.80	Valores experimentais de viscosidade cinemática e os valores estimados pelo Modelo ASTM para o óleo de Mamona e o óleo de Milho.	91

Figuras 4.81 e 4.82	Valores experimentais de viscosidade cinemática e os valores estimados pelo Modelo ASTM para o óleo de Oliva e o óleo de Pinhão Manso.	91
Figuras 4.83	Valores experimentais de viscosidade cinemática e os valores estimados pelo Modelo ASTM para o óleo de Soja.	91
Figuras 4.84 e 4.85	Valores experimentais de e os valores estimados pelo Modelo Dutt utilizando as duas contribuições de grupo para o óleo de Algodão e o óleo de Amêndoas.	93
Figuras 4.86 e 4.87	Valores experimentais de e os valores estimados pelo Modelo Dutt utilizando as duas contribuições de grupo para o óleo de Amendoim e o óleo de Arroz.	94
Figuras 4.88 e 4.89	Valores experimentais de e os valores estimados pelo Modelo Dutt utilizando as duas contribuições de grupo para o óleo de Babaçu e o óleo de Canola.	94
Figuras 4.90 e 4.91	Valores experimentais de e os valores estimados pelo Modelo Dutt utilizando as duas contribuições de grupo para o óleo de Coco e o óleo de Dendê.	94
Figuras 4.92 e 4.93	Valores experimentais de e os valores estimados pelo Modelo Dutt utilizando as duas contribuições de grupo para o óleo de Girassol e o óleo de Linhaça.	95
Figuras 4.94 e 4.95	Valores experimentais de e os valores estimados pelo Modelo Dutt utilizando as duas contribuições de grupo para o óleo de Mamona e o óleo de Milho.	95
Figuras 4.96 e 4.97	Valores experimentais de e os valores estimados pelo Modelo Dutt utilizando as duas contribuições de grupo para o óleo de Oliva e o óleo de Pinhão Manso.	95
Figura 4.98	Valores experimentais de e os valores estimados pelo Modelo Dutt utilizando as duas contribuições de grupo para o óleo de Soja.	96
Figuras 4.99 e 4.100	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência, para o óleo de Algodão e o óleo de Amêndoas.	98
Figuras 4.101 e 4.102	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência, para o óleo de Amendoim e o óleo de Arroz.	99
Figuras 4.103 e 4.104	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência, para o óleo de Babaçu e o óleo de Canola.	99
Figuras 4.105 e 4.106	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência, para o óleo de Canola e o óleo de Dendê.	99
Figuras 4.107 e 4.108	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência, para o óleo de Girassol e o óleo de Linhaça.	100

Figuras 4.109 e 4.110	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência, para o óleo de Mamona e o óleo de Milho.	100
Figuras 4.111 e 4.112	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência, para o óleo de Oliva e o óleo de Pinhão Manso.	100
Figuras 4.113	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência, para o óleo de Soja.	101
Figuras 4.114 e 4.115	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Algodão e o óleo de Amêndoas.	105
Figuras 4.116 e 4.117	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Amendoim e o óleo de Arroz.	106
Figuras 4.118 e 4.119	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Babaçu e o óleo de Canola.	106
Figuras 4.120 e 4.121	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Coco e o óleo de Dendê.	106
Figuras 4.122 e 4.123	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Girassol e o óleo de Linhaça.	107
Figuras 4.124 e 4.125	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Mamona e o óleo de Milho.	107
Figuras 4.126 e 4.127	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Oliva e o óleo de Pinhão Manso.	107
Figura 4.128	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Soja.	108
Figuras 4.129 e 4.130	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para os óleos de Babaçu e Coco, respectivamente, utilizando a tricaprilina (C 8:0) e a trilinolenina (C 18:3) como fluidos de referência.	110
Figura 4.131	Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Linhaça, utilizando a trimiristina (C 14:0) e a trilinoleína (C 18:2) como referência.	110
Figuras 4.132 e 4.133	Comparação entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo Ceriani para os óleos de Algodão e Amêndoas.	112
Figuras 4.134 e 4.135	Comparação entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo Ceriani para os óleos de Amendoim e Arroz.	112

Figuras 4.36 e 4.137	Comparação entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo Ceriani para os óleos de Babaçu e Canola.	113
Figuras 4.138 e 4.139	Comparação entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo Ceriani para os óleos de Coco e Dendê.	113
Figuras 4.140 e 4.141	Comparação entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo Ceriani para os óleos de Girassol e Linhaça.	113
Figuras 4.142 e 4.143	Comparação entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo Ceriani para os óleos de Mamona e Milho.	114
Figuras 4.144 e 4.145	Comparação entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo Ceriani para os óleos de Oliva e Pinhão Manso.	114
Figura 4.146	Comparação entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo Ceriani para o óleo de Soja.	114

Índice de Tabelas

Tabela 2.1	Nome dos principais ácidos graxos e seus triglicerídeos puros correspondentes.	7
Tabela 3.1	Fonte das amostras de óleos vegetais utilizados neste trabalho.	27
Tabela 3.2	Composição mássica dos óleos.	28
Tabela 3.3	Massa molar de cada ácido graxo.	30
Tabela 3.4	Composição molar dos óleos vegetais estudados.	31
Tabela 3.5	Massa Molar dos óleos estudados.	33
Tabela 3.6	Dados experimentais da densidade dos óleos de Algodão, Amêndoas, Amendoim e Arroz.	35
Tabela 3.7	Dados experimentais da densidade dos óleos de Babaçu, Canola, Coco e Dendê.	35
Tabela 3.8	Dados experimentais da densidade dos óleos de Girassol, Linhaça, Mamona e Milho.	36
Tabela 3.9	Dados experimentais da densidade dos óleos de Oliva, Pinhão Manso e Soja.	36
Tabela 3.10	Dados experimentais da viscosidade dos óleos de Algodão, Amêndoas, Amendoim e Arroz.	39
Tabela 3.11	Dados experimentais da viscosidade dos óleos de Babaçu, Canola, Coco e Dendê.	39
Tabela 3.12	Dados experimentais da viscosidade dos óleos de Girassol, Linhaça, Mamona e Milho.	40
Tabela 3.13	Dados experimentais da viscosidade dos óleos de Oliva, Pinhão Manso e Soja.	40
Tabela 4.1	Contribuições de Grupo de primeira e segunda ordem para cada grupamento pelo método Constantinou-Gani.	47
Tabela 4.2	Contribuição de grupo Constantinou-Gani de cada ácido graxo e do grupamento $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$ para gerar os triglicerídeos computacionalmente.	48
Tabela 4.3	Contribuições de Grupo de primeira e segunda ordem de acordo com a metodologia de Marrero-Gani para cada grupamento.	50
Tabela 4.4	Contribuição de grupo Marrero-Gani de cada ácido graxo e do grupamento $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$ para gerar os triglicerídeos computacionalmente.	50
Tabela 4.5	Comparação entre o valor experimentais da temperatura do ponto de fluidez e os estimados pelas contribuições de grupo.	55
Tabela 4.6	Valores de Ponto de bolha dos óleos vegetais, obtidos pelas contribuições de grupo Constantinou-Gani e Marrero-Gani.	56
Tabela 4.7	Valores estimados da temperatura do Ponto de Bolha de triglicerídeos puros obtidos experimentalmente por Goodrum através de TGA e DSC, comparados com os valores estimados pela metodologia de Constantinou-Gani e Marrero-Gani.	56
Tabela 4.8	Valores estimados para a temperatura crítica(K), pelas contribuições de grupo Constantinou-Gani e Marrero-Gani e pelas regras de mistura Mo-Gubbins e Lee-Kesler.	57
Tabela 4.9	Estimativa da Pressão crítica, em bar, dos óleos vegetais, obtidos pelas metodologias de contribuições de grupo Constantinou-Gani e Marrero-Gani e pelas regras de mistura Mo-Gubbins e Lee-Kesler.	58
Tabela 4.10	Valores estimados para o volume crítico dos óleos vegetais, obtidos pela metodologia das contribuições de grupo Constantinou-Gani e Marrero-Gani e pelas regras de mistura Mo-Gubbins e Lee-Kesler.	59

Tabela 4.11	Comparação dos valores estimados de Volume molar líquido a 25°C dos óleos vegetais estimado pela contribuições de grupo Constantinou-Gani e os valores experimentais obtidos através da densidade.	60
Tabela 4.12	Valores de fator acêntrico dos óleos vegetais, obtidos pela contribuição de grupo Constantinou-Gani ou pela Equação de Estado, para ambas as contribuições de grupo.	61
Tabela 4.13	Parâmetros a e b obtidos por Regressão Linear da densidade <i>versus</i> temperatura.	62
Tabela 4.14	Valores de V_i , P_c , T_c estimados por Constantinou-Gani e os valores de Z_{Ra} calculados para os ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais.	67
Tabela 4.15	Erros percentuais da Equação de Rackett modificada para os quinze óleos vegetais.	72
Tabela 4.16	Constantes A, B e C da Equação de Vogel para os óleos vegetais.	73
Tabela 4.17	Constantes A, B e C do modelo Vogel para a Tricapilina (C 8:0) e para a Tricaprina (C 10:0), reajustadas para a temperatura na escala Kelvin.	78
Tabela 4.18	Constantes A, B e C da Equação de Andrade Modificada para seis triglicerídeos simples e puros. Fonte: Azian <i>et al.</i> (2001).	78
Tabela 4.19	Valores de viscosidade cinemática para os triglicerídeos puros na faixa 20 – 80°C.	79
Tabela 4.20	Valores experimentais de viscosidade cinemática da trilinolenina na faixa 20 – 70°C, Ceriani <i>et al.</i> (2007).	79
Tabela 4.21	Densidades para os triglicerídeos puros a 25°C.	80
Tabela 4.22	Densidades dos triglicerídeos puros para a faixa de temperatura 20 – 80°C.	80
Tabela 4.23	Densidade da trilinolenina (C18:3) na faixa 20 – 70 °C.	81
Tabela 4.24	Valores de viscosidade dinâmica para seis triglicerídeos puros na faixa 20 – 80°C.	81
Tabela 4.25	Valores de viscosidade dinâmica para a trilinolenina na faixa 20 – 70°C.	81
Tabela 4.26	Constantes A, B e C da Equação de Vogel modificada para os sete triglicerídeos puros.	82
Tabela 4.27	Frações molares normalizadas dos óleos vegetais.	84
Tabela 4.28	Erro Percentual do Modelo Grunberg-Nissan para os óleos Algodão, Amêndoas, Amendoim, Arroz, Babaçu, Canola e Coco.	87
Tabela 4.29	Erros Percentuais do modelo Grunberg-Nissan para os óleos de Dendê, Girassol, Linhaça, Milho, Oliva, Pinhão Manso e Soja.	87
Tabela 4.30	Erros Percentuais do modelo ASTM-Twu para os óleos de Algodão, Amêndoas, Amendoim, Arroz, Babaçu, Canola, e Dendê.	92
Tabela 4.31	Erros Percentuais do modelo ASTM-Twu para os óleos de Girassol, Linhaça, Mamona, Milho, Oliva, Pinhão Manso e Soja.	92
Tabela 4.32	Propriedades dos triglicerídeos puros utilizadas no modelo Pedersen, calculadas pela contribuição de grupo Constantinou-Gani.	97
Tabela 4.33	: Propriedades dos óleos vegetais utilizadas no modelo Pedersen, calculadas pela contribuição de grupo Constantinou-Gani e pelas regras de mistura de Mo-Gubbins.	98
Tabela 4.34	Erros Percentuais do modelo Pedersen para os óleos de Algodão, Amêndoas e Amendoim, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência.	101

Tabela 4.35	Erros Percentuais do modelo Pedersen para os óleos de Arroz, Babaçu e Canola, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência.	102
Tabela 4.36	Erros Percentuais do modelo Pedersen para os óleos de Coco, Dendê e Girassol, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência.	102
Tabela 4.37	Erros Percentuais do modelo Pedersen para os óleos de Linhaça, Mamona e Milho, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência.	103
Tabela 4.38	Erros Percentuais do modelo Pedersen para os óleos de Oliva, Pinhão Manso e Soja, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência.	103
Tabela 4.39	Erros Percentuais do modelo Aasberg-Petersen para os óleos de Algodão, Amêndoas, Amendoim, Arroz, Babaçu, Canola, Coco e Dendê, utilizando a trilaurina (C 12:0) e a trioleína (C 18:1) como fluidos de referência	108
Tabela 4.40	Erros Percentuais do modelo Aasberg-Petersen para os óleos de Girassol, Linhaça, Mamona, Milho, Oliva, Pinhão Manso e Soja, utilizando a trilaurina (C 12:0) e a trioleína (C 18:1) como fluidos de referência	109
Tabela 4.41	Parâmetros da Contribuição de Grupo Ceriani para a previsão da viscosidade.	112
Tabela 4.42	Erros Percentuais do modelo Ceriani para os óleos de Algodão, Amêndoas, Amendoim, Arroz, Babaçu, Canola, Coco e Dendê.	115
Tabela 4.43	Erros Percentuais do modelo Ceriani para os óleos de Girassol, Linhaça, Mamona, Milho, Oliva, Pinhão Manso e Soja.	115

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

ESTIMATIVA DA DENSIDADE E DA VISCOSIDADE DE ÓLEOS VEGETAIS

Ana Carolina Mazoto de Almeida

Gustavo Araujo da Costa

Dezembro, 2012

Orientador: Professora Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D. Sc

Grande parte de toda a energia consumida no mundo atual é proveniente de fonte fóssil. No entanto, estas fontes são limitadas e podem ser exauridas em um futuro muito próximo. Assim, devemos olhar com uma maior atenção para fontes alternativas e renováveis de energia, tais como: biomassa, água, ventos, solar, geotérmica, hidrogênio e nuclear. Os óleos vegetais provêm de fontes renováveis e, atualmente, são uma das opções mais atrativas. Além de seus benefícios ao meio ambiente, possui um teor energético semelhante a do óleo diesel e é originado de fonte potencialmente inextinguível. Informações sobre as propriedades de transporte como viscosidade de líquidos e densidade são essenciais para o projeto de tubulações, acessórios e equipamentos utilizados na indústria de óleo e simulação de plantas. Essas propriedades afetam as características de fluxo, perda de energia devido ao atrito, coeficientes de transferência de massa e calor e seu conhecimento se torna fundamental para sua utilização de forma otimizada. Neste sentido, a literatura fornece vários modelos que relacionam a viscosidade com a temperatura e densidade versus temperatura. Foram analisados os modelos mais importantes para a estimativa da viscosidade e alguns modelos que estimam a densidade. Os modelos de estimativa da densidade foram analisados com o objetivo de serem usados nos modelos que estimam a viscosidade e utilizam muitas vezes a densidade da mistura no caso de óleos ou a densidade de componentes puros em caso de substâncias puras. As densidades dos óleos vegetais dependem linearmente da temperatura, ou seja, o gráfico da densidade versus temperatura é uma reta para os óleos vegetais. Além disso, o coeficiente angular dessas retas é o mesmo para todos os óleos. Embora a densidade do óleo a uma determinada temperatura dependa da natureza do óleo, a variação da densidade com a temperatura não depende. Os modelos que foram analisados para a estimativa da viscosidade muitas vezes são funções das propriedades dos óleos vegetais, por isso, foi necessário utilizar uma metodologia para a estimativa dessas propriedades. Neste trabalho, foi usada a metodologia de contribuição de grupos e regra de mistura. Muitos modelos que estimam viscosidade foram analisados. Alguns ajustam os coeficientes para um determinado tipo de óleo a partir de dados experimentais. Esses modelos nos fornecem o comportamento da viscosidade e também seus valores para uma possível extrapolação. Os outros modelos, basicamente, tiveram um desempenho muito parecido com exceção do modelo de Dutt.

Capítulo 1 - Introdução

1.1 Introdução

Grande parte de toda a energia consumida no mundo atual é proveniente de fonte fóssil (petróleo, carvão e gás natural). No entanto, estas fontes são limitadas e podem ser exauridas em um futuro muito próximo. Assim devemos olhar com uma maior atenção para fontes alternativas e renováveis de energia, tais como biomassa, água, ventos, solar, geotérmica, hidrogênio e nuclear.

Os óleos vegetais provêm de fontes renováveis e estão mais atrativos atualmente devido aos seus benefícios para o meio ambiente, ser originado de fonte potencialmente inextinguível e com o teor energético semelhante a do óleo diesel.

Inicialmente os óleos vegetais não foram aceitos devido ao seu preço ser maior que o óleo de origem fóssil. No entanto, com os recentes aumentos do barril de petróleo e a incerteza referente à política de exploração houve uma renovação do interesse no uso dos óleos vegetais para as máquinas a diesel.

Óleos vegetais são uma importante alternativa para a substituição dos óleos de origem fóssil. Vários autores explicam seu grande potencial devido suas características físicas químicas. Os mesmos só pode ser usados como combustíveis de máquinas a diesel quando feitas modificações na máquina ou nas propriedades do óleo. Esses óleos podem causar problemas como a compressão na ignição; devido a sua alta viscosidade. Esta alta viscosidade afeta de várias formas principalmente na eficiência dos bicos injetores, formando grandes gotas que podem coalescer e formar jatos, causando assim uma ineficiência na mistura do óleo com ar. Muitas vezes para resolver este problema o óleo é aquecido antes de entrar no injetor, no entanto, a baixa viscosidade pode levar ao vazamento excessivo da bomba interna e devido a esse problema a pressão do sistema atinge um nível inaceitável, afetando a injeção durante a atomização do combustível (Toscano *et al.*(2012)).

Informações sobre as propriedades de transporte tais como, viscosidade de líquidos e densidade são essenciais para o projeto de tubulações, acessórios e equipamentos utilizados na indústria de óleo, bem como para o processo de simulação e sua otimização.

Essas propriedades afetam as características de fluxo, perda de energia devido ao atrito, coeficientes de transferência de massa e calor.

É muito útil a determinação de valores confiáveis tanto para viscosidade, como para a densidade de óleos vegetais. Com estes valores determinados, podemos prever a eficiência da combustão e sua correta utilização em projetos de equipamentos e processamento de óleos vegetais. Neste sentido, a literatura fornece vários modelos que relacionam a viscosidade com a temperatura e densidade versus temperatura.

Devido ao aumento em escala mundial na demanda por óleos vegetais o conhecimento das propriedades físicas e a elaboração de modelos estimativos empíricos e teóricos são de grande interesse prático para a engenharia química e de alimentos, tanto para a evolução de ferramentas computacionais, quanto para a avaliação de processos. Tais propriedades determinam o comportamento dos óleos vegetais sob condições de processamento (RABELO, 2000).

Muitos trabalhos realizaram as medidas experimentais em várias temperaturas de viscosidade e densidade para um grande número de óleos vegetais. Em um grande número de trabalhos, equações específicas foram geradas pelo ajuste do conjunto de dados experimentais. A partir desses estudos foram gerados modelos para ácidos graxos, trigliceróis, ésteres, etc. Algumas dessas estimativas foram obtidas a partir do conceito de contribuição de grupos, onde o composto ou a mistura de compostos é considerada como uma solução de grupos e sua propriedade é a soma das contribuições de cada grupo.

1.2 Motivação do trabalho

Para o projeto de equipamentos de processamento de óleos vegetais como combustível é necessário usar as propriedades da mistura precisas, só assim o equipamento projetado apresenta uma eficiência ótima. No caso do uso desses óleos como combustível, conforme foi citado anteriormente, a viscosidade deve ter valores aceitáveis para que a mistura entre combustível e ar seja perfeita. Então, movidos pelo interesse de encontrar o modelo que melhor descrevesse o comportamento da viscosidade e da densidade com a temperatura foram levantados os dados experimentais para a viscosidade e densidade de vários óleos vegetais e comparados com os valores gerados pelos modelos teóricos encontrados na literatura.

1.3 Objetivos do trabalho

- 1) Obter dados experimentais da densidade dos óleos de algodão, amêndoa,

amendoim, arroz, babaçu, canola, coco, dendê, girassol, linhaça, mamona, milho, oliva, pinhão manso e soja em função da temperatura;

2) Estudar a relação da densidade dos óleos com a temperatura e estimar essa propriedade pela Equação de Rackett modificada;

3) Obter dados experimentais de viscosidade dos óleos de algodão, amêndoa, amendoim, arroz, babaçu, canola, coco, dendê, girassol, linhaça, mamona, milho, oliva, pinhão manso e soja em função da temperatura;

4) Estimar a viscosidade dos óleos através de modelos presentes na literatura: como o Modelo Vogel (1921), o Modelo Grunberg-Nissan (1949), Modelo ASTM (1981), ModeloDutt (1990), Modelo Pedersen (1984) Modelo Aasberg-Petersen (1991) e o Modelo por contribuição de grupo proposto Ceriani (2007), e comparar com os resultados experimentais.

5) Verificar qual o melhor modelo para a viscosidade e para a densidade de óleos vegetais.

1.4 Organização do trabalho

No capítulo 2 foi feita uma breve introdução à metodologia de contribuição de grupo e revisão dos principais modelos para a estimativa da densidade e viscosidade.

No capítulo 3 foram apresentados os valores medidos experimentais para densidade e viscosidade dos óleos estudados.

No capítulo 4 é apresentada a metodologia da contribuição de grupos para a estimativa dos parâmetros necessários aos modelos, a estimativa da viscosidade por diversos modelos da literatura e a avaliação do modelo.

No capítulo 5 são enumeradas as conclusões finais deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2- Revisão Bibliográfica

2.1 - Introdução

Neste capítulo, foram analisados os modelos mais importantes para a estimativa da viscosidade e alguns modelos que estimam a densidade. Foram analisados, modelos de estimativa da densidade com o objetivo de usá-los nos modelos que estimam a viscosidade e utilizam muitas vezes a densidade da mistura no caso de óleos ou a densidade de componentes puros.

2.1.1 Viscosidade

Viscosidade é uma propriedade quantitativa que indica a resistência de um fluido, líquido ou gasoso, ao escoamento quando submetido a uma tensão cisalhante. A viscosidade resulta do movimento orientado das moléculas, que se direcionam umas às outras no sentido do escoamento através da transferência da quantidade de movimento.

A figura II.1 mostra o esquema de um fluido submetido a uma tensão de cisalhamento τ .

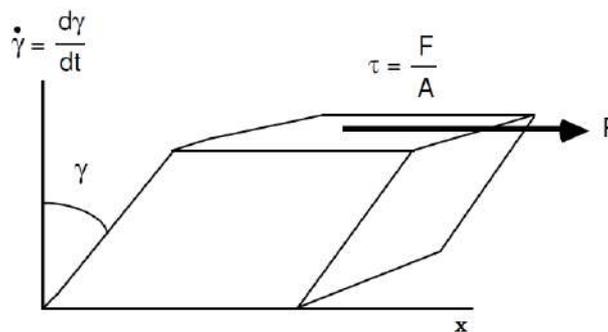


Figura 2. 1: Líquido movendo-se a uma taxa de cisalhamento dy/dt devido à aplicação de uma tensão cisalhante τ .

A deformação de cisalhamento γ é dada por:

$$\gamma = \frac{ds}{dy} \tag{1}$$

s : deslocamento da direção x

A taxa de cisalhamento, portanto, é:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{ds}{dy} = \frac{d}{dy} \frac{ds}{dt} = \frac{dv_x}{dy} \quad (2)$$

Quando o fluido é Newtoniano, a relação entre a taxa de deformação e a tensão cisalhante é linear. A viscosidade dinâmica (ou absoluta) μ é a constante de proporcionalidade entre a tensão cisalhante e a taxa de deformação no fluido newtoniano.

$$\tau_{yx} = \mu \frac{d\gamma}{dt} = \mu \frac{dv_x}{dy} \quad (3)$$

Em outras palavras, a viscosidade do fluido newtoniano não depende da taxa de cisalhamento, é um valor constante para qualquer valor de taxa de cisalhamento. Entretanto, para fluidos não newtonianos, a viscosidade aparente η é função da taxa de cisalhamento.

$$\tau_{yx} = k \left| \frac{dv_x}{dy} \right|^n = k \left| \frac{dv_x}{dy} \right|^{n-1} \frac{dv_x}{dy} = \eta \frac{dv_x}{dy} \quad (4)$$

$$\eta = \left| \frac{dv_x}{dy} \right|^{n-1} \quad (5)$$

Sendo assim, para um fluido não newtoniano o comportamento da tensão de cisalhamento não é linear com a taxa de cisalhamento.

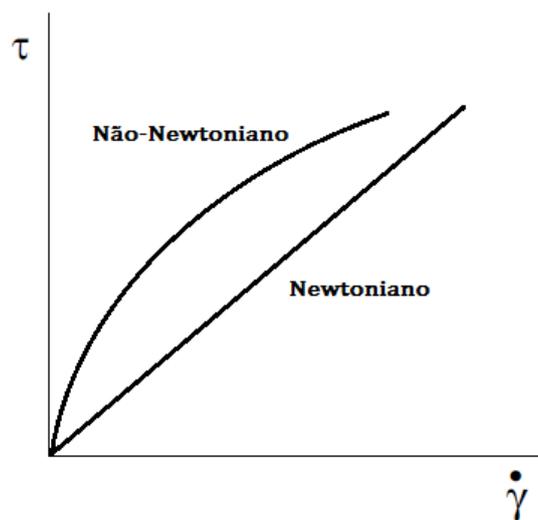


Figura 2.2: Relação entre a tensão cisalhante e a taxa de deformação para os fluidos newtonianos e não newtoniano.

A viscosidade cinemática ν é a razão entre a viscosidade dinâmica μ e a densidade do fluido ρ , e pode ser interpretada como o volume de líquido que escoar em uma unidade de comprimento em um determinado tempo:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (6)$$

A viscosidade de qualquer fluido, seja newtoniano ou não newtoniano, é fortemente dependente da natureza físico-química do fluido e da temperatura. Sabe-se experimentalmente que a viscosidade de líquidos diminui com o acréscimo da temperatura enquanto a viscosidade de gases aumenta com o aumento temperatura, uma vez que o aumento na energia cinética das moléculas provoca um aumento no número de colisões moleculares por unidade de tempo.

Os óleos vegetais são compostos por uma mistura de triglicerídeos. Os triglicerídeos são formados por uma molécula de glicerol combinados com três moléculas de ácido graxo que podem ser iguais (triglicerídeo puro) ou diferentes.

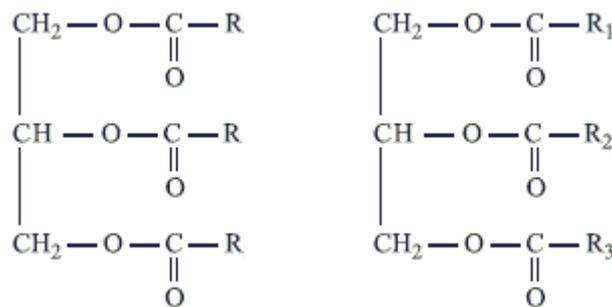


Figura 2.3: Moléculas de triglicerídeo com ácidos graxos iguais e distintos, respectivamente.

Na figura (2.3) R, R₁, R₂ e R₃ representam as cadeias lineares de hidrocarbonetos saturados ou insaturados dos ácidos graxos.

Os ácidos graxos são representados pelos números de carbonos em sua cadeia e o número de insaturações. Por exemplo, o ácido esteárico possui 18 carbonos e nenhuma insaturação, sendo também representado por C 18:0. Já o ácido linoleico é representado por C 18:2, uma vez que possui 18 carbonos e duas insaturações. A tabela a seguir apresenta os nomes dos principais ácidos graxos, bem como o nome dos triglicerídeos puros correspondentes.

Tabela 2. 1: Nome dos principais ácidos graxos e seus triglicerídeos puros correspondentes:

Representação	Ácido Graxo	Triglicerídeo
C 8:0	Caprílico	Tricaprilina
C 10:0	Cáprico	Tricaprina
C 12:0	Láurico	Trilaurina
C 14:0	Mirístico	Trimiristina
C 16:0	Palmítico	Tripalmitina
C 16:1	Palmitoleico	Tripalmitoleína
C 18:0	Estearico	Triestearina
C 18:1	Oleico	Trioleína
C 18:1-OH	Ricínoléico	Trirricinoleína
C 18:2	Linoleico	Trilinoleína
C 18:3	Linolênico	Trilinolenina
C 20:0	Eicosanóico	Trieicosanina
C 20:1	Eicosenóico	Trieicosenina
C 22:0	Behênico	Tribehenina
C 22:1	Eurúico	Trieurucina
C 24:0	Lignocêrico	Trilignocerina

Os triglicerídeos puros são muito importantes para estudarmos as propriedades de óleos vegetais, no sentido de analisarmos a contribuição de cada tipo de ácido graxo para uma determinada propriedade. Entretanto, é muito mais provável haver nos óleos vegetais triglicerídeos mistos, ou seja, compostos por ácidos graxos distintos. A figura II. 4 mostra um triglicerídeo típico, cujos ácidos graxos são diferentes entre si.

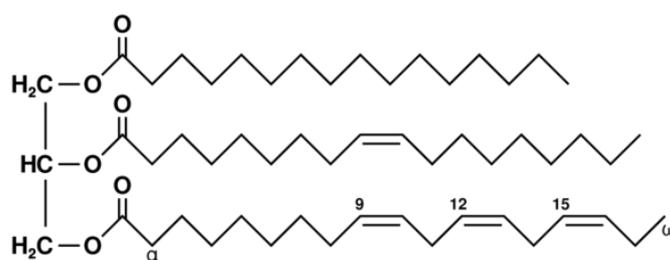


Figura 2.4: Triglicerídeo formado pelos ácidos, palmitico, oleico e linolênico (mais conhecido como ômega 3), respectivamente, de cima para baixo.

Na literatura, há muitas publicações que visam caracterizar os óleos vegetais não só pela viscosidade e a densidade como também por outras propriedades físico-químicas, como ponto de bolha, de fluidez, pressão de vapor, entre outras.

2.2 – Correlações para Densidade e Viscosidade

O primeiro modelo foi apresentado na literatura em 1913, proposto por Guzman, para a estimativa da viscosidade em função da temperatura:

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} \quad (7)$$

A e B são parâmetros ajustáveis. Este modelo é mais conhecido como Equação de Andrade (1934) é aplicada para óleos crus.

Vogel (1921) propôs uma modificação no modelo de Guzman, adicionando um terceiro parâmetro C:

$$\ln \mu = A + \frac{B}{(T + C)} \quad (8)$$

A equação de Vogel é bastante satisfatória na faixa de temperatura compreendida entre o ponto de congelamento ao ponto de bolha dos fluidos. Entretanto, os parâmetros são ajustáveis para cada espécie para adaptar aos resultados experimentais.

Grunberg-Nissan (1949) apresentou um modelo de estimativa de viscosidade para misturas líquidas.

$$\ln \mu_{mix} = \sum_i^n x_i \ln \mu_i + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j G_{ij} \quad (9)$$

μ_{mix} é a viscosidade da mistura líquida,

x_i e x_j são as frações molares dos componentes **i** e **j**, respectivamente,

μ_i é a viscosidade do componente **i** e

G_{ij} é o parâmetro de interação entre estes componentes **i** e **j**.

Isdale *et al.* (1985) propôs uma contribuição de grupo para estimar o parâmetro de interação G_{ij} . Em muitos casos, este parâmetro de interação pode ser desprezado, quando as moléculas são apolares ou pouco polares e com estruturas similares. Esse modelo é

bastante eficaz para misturas, mas para sua aplicação é necessário saber o valor experimental da viscosidade dos componentes puros.

Van Velzen et al. (1972) apresentou a seguinte modelo para a viscosidade em função da temperatura:

$$\ln \mu_L = B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (10)$$

Os parâmetros B e T_0 estão relacionados com a estrutura molecular. Esse modelo foi testado em 314 líquidos orgânicos, apresentando desvios de até 15%. Entretanto, este modelo não é recomendado para os primeiros componentes de uma mesma série homóloga.

O modelo ASTM (1981), introduzido na literatura por Walther (1931), é um modelo muito utilizado para se obter a viscosidade cinemática (ν) de frações de petróleo em função da temperatura (T):

$$\log \log(\nu + 0,7) = b_1 + b_2 \log T \quad (11)$$

Os métodos padrões que estimam o comportamento da viscosidade com a temperatura geralmente são desenvolvidos para fluidos puros. Devido ao fato de muitos óleos de grande importância consistir em misturas, tais como o petróleo, Twu (1985) desenvolveu um modelo para o cálculo da viscosidade cinemática de misturas:

Se $\nu > 2$ cSt:

$$\nu = Z - 0,7 \quad (12)$$

Se $\nu < 2$ cSt:

$$\nu = Z - 0,7 - \exp[-0,7487 - 3,925(Z - 0,7) + 0,6119(Z - 0,7)^2 - 0,3193(Z - 0,7)^3] \quad (13)$$

Sendo que:

$$\ln \ln Z = \ln \ln Z_1 + B(\ln T - \ln T_1) \quad (14)$$

$$B = \frac{\ln \ln Z_1 - \ln \ln Z_2}{\ln T_1 - \ln T_2} \quad (15)$$

$$Z_1 = \nu_1 + 0,7 + \exp(-1,47 - 1,84\nu_1 - 0,51\nu_1^2) \quad (16)$$

$$Z_2 = \nu_2 + 0,7 + \exp(-1,47 - 1,84\nu_2 - 0,51\nu_2^2) \quad (17)$$

ν_1 = viscosidade cinemática a 35°C, em cSt

ν_2 = viscosidade cinemática a 60°C, em cSt

$T_1 = 35^\circ\text{C} = 554,67 \text{ R}$

$T_2 = 60^\circ\text{C} = 599,67 \text{ R}$

Para hidrocarbonetos e frações de petróleo, existem inúmeros modelos na literatura que estimam o comportamento da viscosidade com a temperatura (Garcia, D.S.; 2005). Daniela dos Santos Garcia, "Estimativa de Viscosidade de Derivados do Petróleo", UFRJ, 2005.

Pedersen (1984) sugeriu um modelo para a estimativa da viscosidade para a mistura de hidrocarbonetos utilizando o Princípio dos Estados Correspondentes com um fluido de referência. O Princípio dos Estados Correspondentes, proposto inicialmente por Van der Waals, em 1873, afirma que há uma generalização entre as propriedades de equilíbrio que dependem das forças intermoleculares. Este princípio está diretamente relacionado com as propriedades críticas da substância.

Enquanto que a relação, por exemplo, entre pressão e volume a uma temperatura constante é diferente para diferentes substâncias, pelo Princípio dos Estados Correspondentes a relação entre a pressão reduzida e o volume reduzido a uma temperatura constante é a mesma para todas as substâncias.

As propriedades reduzidas são determinadas por:

$$E_r = \frac{E}{E_c} ; E \rightarrow T, P, V, \mu \quad (18)$$

E_r é a propriedade reduzida e E_c é a propriedade nos estado crítico. As propriedades mais utilizadas são a pressão (P), a temperatura (T), o volume (V), e a viscosidade dinâmica (μ).

O Princípio dos Estados Correspondentes é uma boa aplicação para moléculas similares com pouca interação molecular, sendo então uma boa aproximação para hidrocarbonetos e ácidos graxos de longa cadeia carbônica.

A viscosidade dinâmica crítica μ_c de uma substância pura é dada por:

$$\mu_c = C \cdot MM^{1/2} \cdot P_c^{2/3} \cdot T_c^{-1/6} \quad (19)$$

C é uma constante, MM é a massa molecular, P_c é a pressão crítica e T_c é a temperatura crítica. Para misturas, o modelo de viscosidade de Pedersen et al. Utilizando um fluido de referencia é dado por:

$$\mu_{mix}(P, T) = \left(\frac{MM_{mix}}{MM_0} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P_{c,mix}}{P_{c,0}} \right)^{2/3} \cdot \left(\frac{T_{c,mix}}{T_{c,0}} \right)^{-1/6} \cdot \mu_0 \left(\frac{P \cdot P_{c,0}}{P_{c,mix}}, \frac{T \cdot T_{c,0}}{T_{c,mix}} \right) \quad (20)$$

Este modelo necessita de informações sobre as propriedades críticas dos componentes, algo que é inviável de se obter experimentalmente para muitos compostos. A fim de se prever tais propriedades, existem inúmeros modelos na literatura, baseados na de contribuição de grupo. Tais modelos estimam propriedades de substâncias puras. Existem na literatura diversos trabalhos de contribuição de grupo, tais como Lydersen (1955), Ambrose (1978), Klinecicz and Reid (1984), Joback and Reid (1987), Lyman et al. (1990), Horvath (1992), Constantinou-Gani (1994) e Marrero-Gani (2001).

Quando se trata de misturas, faz-se necessário o uso de modelos para estimar as propriedades de mistura. Existem modelos que estimam essas mesmas propriedades para misturas, através de correlações utilizando os valores encontrados para os componentes puros. No trabalho de Pedersen et al., as regras de mistura para T_c e P_c foram as sugeridas por Mo e Gubbins (1976).

$$T_{c,mix} = \frac{\sum_1^N \sum_1^N z_i z_j \cdot \left[\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}} \right)^{1/3} \right]^3 \cdot [T_{ci} T_{cj}]^{1/2}}{\sum_1^N \sum_1^N z_i z_j \cdot \left[\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}} \right)^{1/3} \right]^3} \quad (21)$$

$$P_{c,mix} = \frac{8 \cdot \sum_1^N \sum_1^N z_i z_j \cdot \left[\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}} \right)^{1/3} \right]^3 \cdot [T_{ci} T_{cj}]^{1/2}}{\left[\sum_1^N \sum_1^N z_i z_j \cdot \left[\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}} \right)^{1/3} \right]^3 \right]^2} \quad (22)$$

A massa molar de mistura proposta por Pedersen (1984) considera que moléculas maiores contribuam mais para a viscosidade do que moléculas pequenas.

$$MM_{mix} = MM_n + 0,00867358 \cdot (MM_w^{1,56079} - MM_n^{1,56079}) \quad (23)$$

$$MM_w = \frac{\sum_1^N z_i MM_i^2}{\sum_1^N z_i MM_i} \quad (24)$$

$$MM_n = \sum_1^N z_i MM_i$$

(25) Dutt (1990)

propôs um modelo baseado no modelo de Vogel (1921), em que os parâmetros A, B e C dependem da temperatura bolha T_b dos óleos, através de dados de viscosidade de 104 hidrocarbonetos. Os resultados foram satisfatórios, com desvios variando de 3,8 a 6,8%, dependendo do tipo de petróleo.

$$\ln v = \frac{A}{B + C \cdot T} \quad (26)$$

v = viscosidade cinemática (mm^2/s)

$A = -3,0171$

$B = 442,78 + 1,6452 T_b$

$C = 239 - 0,19 T_b$

Goodrum *et al.* realizaram trabalhos experimentais para a determinação de ponto de bolha de triglicerídeos puros de pequena, média e longa cadeia, por análise termogravimétrica (TGA).

Aasberg-Petersen et al.(1991) aprimoraram o modelo proposto por Pedersen et al. (1984). Misturas de hidrocarbonetos cujos componentes variam muito de tamanho apresentando grandes desvios podendo ocorrer entre o valor estimado e o valor medido quando é considerado apenas um fluido de referência. Portanto, o modelo de Aasberg-Pedersen *et al.* utiliza dois fluidos de referência para prever a viscosidade de misturas de hidrocarbonetos.

Utilizando dois fluidos de referência, a equação da determinação da viscosidade é:

$$\mu_{mix} = \left(\frac{\mu_{cx}}{\mu_{c1}} \right) \cdot \mu_1(T_1, P_1) \cdot \left[\frac{\mu_2(T_2, P_2)}{\mu_1(T_1, P_1)} \cdot \left(\frac{\mu_{c1}}{\mu_{c2}} \right) \right]^K \quad (27)$$

$$\frac{\mu_{cx}}{\mu_{c1}} = \left(\frac{MM_{mix}}{MM_1} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P_{c,mix}}{P_{c,1}} \right)^{2/3} \cdot \left(\frac{T_{c,mix}}{T_{c,1}} \right)^{-1/6} \quad (28)$$

$$\frac{\mu_{c1}}{\mu_{c2}} = \left(\frac{MM_1}{MM_2} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P_{c,1}}{P_{c,2}} \right)^{2/3} \cdot \left(\frac{T_{c,1}}{T_{c,2}} \right)^{-1/6} \quad (29)$$

$$K = \frac{MM_{mix} - MM_1}{MM_2 - MM_1} \quad (30)$$

$$T_i = \frac{T \cdot T_{ci}}{T_{cx}} \quad i = 1, 2 \quad (31)$$

$$P_i = \frac{P \cdot P_{ci}}{P_{cx}} \quad i = 1, 2 \quad (32)$$

Os índices 1 e 2 indicam os fluidos de referência. As regras de mistura adotadas foram as propostas por Mo-Gubbins (1976), as mesmas escolhidas pelo trabalho de Pedersen et al (1984). Para os óleos usados por Pedersen et al., os desvios encontrados no trabalho de Aasberg-Petersen foram de 6,4%. Para as misturas binárias testadas neste trabalho, os desvios foram de 7,4%.

Noureddinni et al. (1992) determinaram experimentalmente a viscosidade dinâmica de 7 óleos vegetais(coco, colza, crambe, lesquerella, milho, serralha e soja) em sete temperaturas distribuídas na faixa de 25 a 110°C e de 8 ácidos graxos: pelargônico (C9:0), cáprico (C10:0), láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C 16:0), esteárico (C 18:0), oleico (C 18:1) e erúxico (C 22:1); em nove temperaturas distribuídas na faixa de 25 a

120°C, determinando as constantes de Vogel A, B e C, para cada óleo, encontrando um erro percentual médio de 0,94% para os óleos e de 0,67% para os ácidos graxos.

Neste mesmo ano, Nouredinni et al., em outro trabalho, mediram a densidade dos mesmos sete óleos vegetais em sete temperaturas diferentes na faixa de 25 a 110°C, e dos mesmos oito ácidos graxos em nove temperaturas na faixa de 25 a 120°C. Para os óleos vegetais, as constantes do modelo linear foram estimadas de acordo com os resultados experimentais. Já para os ácidos graxos, não só o modelo linear foi utilizado para estimar o comportamento da densidade com a temperatura como também o modelo de Rackett modificado, equações mostradas abaixo respectivamente.

- Modelo linear:

$$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right) = a T(^{\circ}C) + b \quad (33)$$

- Modelo de Rackett modificado:

$$\rho = \frac{MM}{\frac{RT_c}{P_c} Z_{Ra} [1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (34)$$

MM: Massa molar (g/mol);

T_c: Temperatura crítica;

P_c: Pressão crítica;

Z_{Ra}: Parâmetro de Rackett, único para cada composto;

T_r: Temperatura reduzida = T/T_c

O fator de Rackett pode ser estimado utilizando a própria equação de Rackett com um valor experimental de densidade a uma dada temperatura:

$$Z_{Ra} = \left(\frac{MM P_c}{\rho R T_c} \right)^{1/[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (35)$$

A temperatura crítica dos ácidos graxos foi estimada pela metodologia de contribuição de grupo de Fedors, apresentada por Reid (1987), enquanto que a pressão crítica foi estimada pela metodologia de contribuição de grupo de Joback, Reid (1987). O desvio percentual médio para o modelo linear foi de 0,045% para os óleos e de 0,042% para os

ácidos graxos, enquanto que no modelo de Rackett modificado apresentou um desvio percentual médio de 0,64% para os ácidos graxos.

Halvorsen et al. (1993) utilizaram o modelo de Rackett modificado para estimar a densidade de óleos vegetais. A densidade foi estimada utilizando propriedades de mistura para ácidos graxos com um fator de correção F_c devido à junção dos ácidos graxos para a formação do triglicerídeo na sua forma.

$$\rho_{\text{óleo}} = \frac{\sum x_i MM_i}{R \sum \left(\frac{x_i T_{c_i}}{P_{c_i}} \right) (\sum x_i Z_{Ra_i})^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} + F_c} \quad (36)$$

$$F_c = 0.0236 + k |875 - MM_{\text{óleo}}| \quad (37)$$

$$MM_{\text{óleo}} = 3 \sum x_i MM_i + 38,0488 \quad (38)$$

O valor da constante k é 0,000082 quando a massa molar do óleo é maior que 875 g/mol e 0,000098 quando a massa molar do óleo é menor que 875 g/mol. Este modelo foi estudado por vários pesquisadores: Garner (1925), Jamieson (1927), Mckinney (1938), Johnstone (1940), Menezes (1950), Soltoft (1951), Nieschlag (1971), Ackman (1977), Timms (1985) entre outros. A densidade foi estimada para treze óleos vegetais diferentes (algodão, amendoim, babaçu, cártamo, coco, colza, crambe, gergelim, girassol, milho, oliva, palma e soja), a maioria deles reportada em mais de um trabalho, dando um total de 37 composições. Os erros médios percentuais da estimativa da densidade variaram de 0,00% a 0,70%, obtendo uma média de 0,14% para as 37 composições estudadas.

Goodrum et al. (1995) mediram a viscosidade, a densidade, a pressão de vapor, calor específico e a tensão superficial de 4 triglicerídeos puros de cadeias curtas (triburitina ou C 4:0, tricaproína ou C 6:0, tricaprilina ou C8:0 e tricaprina ou C10:0) em uma ampla faixa de temperatura. Este trabalho concluiu que a densidade e a tensão superficial decrescem linearmente com o aumento da temperatura, o calor específico aumenta linearmente com o aumento da temperatura, a viscosidade decresce exponencialmente com a temperatura, e a pressão de vapor aumenta exponencialmente com a temperatura:

$$\rho = A + BT \quad (39)$$

$$\ln \mu (cP) = A + \frac{B}{C + T(^{\circ}C)} \quad (40)$$

$$\log P^{sat} (mmHg) = A - \frac{B}{T(K)} \quad (41)$$

$$C_p \left(\frac{cal}{mol.K} \right) = A + B T(^{\circ}C) \quad (42)$$

Os coeficientes A, B e C são ajustados de acordo com os dados experimentais, sendo distintos para cada triglicerídeo. Entretanto, os coeficientes da equação da tensão superficial com a temperatura são os mesmos para todos os óleos:

$$\gamma \left(\frac{dina}{cm} \right) = 31,12 - 0,0606 T (^{\circ}C) \quad (43)$$

Os coeficientes de correlação R^2 variaram de 0,9890 a 0,9950 na estimativa da densidade, de 0,9999 a 1,0000 na estimativa da viscosidade, de 0,9926 a 0,9990 para a pressão de vapor, de 0,7565 a 0,8520 para o calor específico e foi de 0,977 para a tensão superficial.

Valeri e Meirelles (1997) determinaram experimentalmente a viscosidade de sete ácidos graxos e quatro triglicerídeos puros - tricaprilina (C 8:0), tripalmitina (C 16:0), triestearina (C 18:0) e trioleína (C 18:1) - e criaram um modelo ao de Andrade, utilizando cinco parâmetros.

$$\ln \nu = A + \frac{B}{T + C} + DT + \frac{E}{T^2} \quad (44)$$

Com este modelo, o maior desvio percentual foi de 3,16% para o ácido pelargônico (C 9:0). Para os triglicerídeos, os desvios percentuais foram menores que 0,9%. Este estudo também analisou o comportamento da viscosidade de misturas binárias para diferentes composições. Para estas misturas binárias, o modelo usado foi a equação de Andrade. O maior desvio percentual encontrado foi de 1,02% para a mistura ácida pelargônico / ácido cáprico. Para todas as misturas binárias de triglicerídeos, o erro percentual foi inferior a 0,7%.

Abramovič et al. (1998) mediram a viscosidade de cinco óleos vegetais (óleo de girassol não-refinado, óleo de girassol refinado, óleo de milho refinado, óleo de oliva e óleo de abóbora não-refinado) e de uma mistura de óleos (óleo de abóbora refinado e não-

refinado) na faixa de temperatura de 25 a 55°C, em intervalos de 10°C, e a viscosidade foi estimada por diversos tipos de modelos:

- Modelo 1:

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \quad (45)$$

- Modelo 2:

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} + C.T \quad (46)$$

- Modelo 3:

$$\ln \mu = \frac{A}{T} - B \quad (47)$$

- Modelo 4:

$$\mu = A - B.\log T \quad (48)$$

As constantes A, B e C foram estimadas por regressão não linear. De todos os modelos, o melhor é o modelo 1, também conhecido como Equação de Andrade Modificada, que apresentou um erro percentual médio menor que 0,1%. Este trabalho também relacionou o índice de iodo de cada óleo, que indica o grau de instauração de uma substância, com a viscosidade a 25°C, concluindo que a viscosidade diminui linearmente com o aumento do índice de iodo. Ou seja, óleos ricos em ácidos graxos insaturados são menos viscosos que óleos ricos em saturados.

Allen et al. (1998) desenvolveram modelos para estimar a viscosidade de óleos de biodiesel, a 40°C, através da composição de seus ésteres. A viscosidade dos ésteres metílicos e etílicos saturados, na faixa de 8:0 a 18:0, é determinada através de uma relação em função da massa molecular (M), ao passo que a viscosidade dos ésteres metílicos e etílicos insaturados de 18 carbonos é relacionada com o número de duplas ligações (NDB). Estes modelos apresentaram baixos valores para erro padrão (s).

$$\mu_{ME-sat} = 1,05 - 4M^2 - 0,0242M + 2,15 \quad s = 0,0145 \quad (49)$$

$$\mu_{EE-sat} = 1,16 - 4M^2 - 0,0264M + 2,28 \quad s = 0,0182 \quad (50)$$

$$\mu_{ME-unsat-C18} = 0,153NDB^2 - 1,15NDB + 4,73 \quad s = 0,0112 \quad (51)$$

$$\mu_{EE-unsat-C18} = 0,147NDB^2 - 1,09NDB + 4,82 \quad s = 0,000 \quad (52)$$

Estes modelos mostram que os ésteres metílicos são menos viscosos que os ésteres etílicos de mesma cadeia, que a viscosidade dos ésteres aumenta com o número de carbonos do ácido graxo e diminui com o aumento do número de duplas ligações, para uma mesma temperatura.

Para se obter, então, a viscosidade de biodiesel, que são uma mistura de ésteres saturados e insaturados, este trabalho utilizou o modelo Grunberg-Nissan simplificado, ou seja, desconsiderando o termo de interação G_{ij} .

$$\ln \mu_{mix} = \sum_i^n x_i \ln \mu_i \quad (53)$$

x_i : composição dos óleos foi obtida pela análise TLC-FID.

Este modelo foi aplicado para 15 óleos de biodiesel provenientes de diferentes fontes, dentre elas: algodão, amendoim, canola, coco, dendê, girassol, milho, oliva e soja. Os resultados encontrados foram satisfatórios, com erro percentual de 5,8% para o biodiesel de coco e com erro percentual médio de 2,1% para os demais óleos.

Azian et al. (2001) determinou experimentalmente a viscosidade cinemática de 6 triglicerídeos puros: trilaurina (C 12:0 ou LLL), trimiristina (C 14:0 ou MMM), tripalmitina (C 16:0 ou PPP), triestearina (C 18:0 ou SSS), trioleína (C 18:1 ou OOO) e trilinoleína (C 18:2 ou LiLiLi) e determinou as constantes A, B e C da equação de Andrade modificada para estes triglicerídeos, especificando a faixa de aplicabilidade da equação para cada um:

$$\ln \nu = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \quad (54)$$

Para estimar a viscosidade de triglicerídeos mistos (por exemplo, OOP), utilizou-se uma regra de mistura semelhante ao modelo de Grunberg-Nissan simplificado, só que para viscosidade cinemática em vez de dinâmica.

$$\ln v_{mix} = \sum_i^n x_i \ln v_i \quad (55)$$

Para o exemplo citado em parênteses, OOP:

$$\ln v_{OOP} = \frac{2}{3} \ln v_{OOO} + \frac{1}{3} \ln v_{PPP} \quad (56)$$

Este trabalho também estimou a viscosidade de dois óleos vegetais pelo mesmo método (manteiga de coco e óleo de canola), que requer apenas a composição dos óleos. Ao medir experimentalmente a viscosidade de 11 triglicerídeos mistos e dos dois óleos vegetais, o modelo se mostrou satisfatório, uma vez que apresentou um erro percentual médio de 2,86% para os triglicerídeos mistos, de 4,18% para a manteiga de coco e de 4,58% para o óleo de canola.

Fasina et al. (2006) mediram experimentalmente a viscosidade dinâmica de doze óleos vegetais (amêndoa, amendoim, avelã, canola, cártamo, gergelim, girassol, milho, noz, oliva, semente de uva, e soja) e utilizaram três modelos de viscosidade existentes na literatura para analisar qual deles representa melhor o comportamento da viscosidade com a temperatura. Os modelos escolhidos foram: o modelo Williams-Landel-Ferry modificado, o modelo de lei de Potência e o modelo de Arrhenius.

- Modelo de Williams-Landel-Ferry modificado:

$$\ln \mu = \frac{a T}{b + T} \quad (57)$$

- Modelo lei de Potência:

$$\mu = k (T - T_{ref})^n \quad (58)$$

- Modelo de Arrhenius:

$$\mu = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (59)$$

As constantes de cada modelo foram obtidas para cada óleo por regressão não linear utilizando o programa de análise estatística SAS, e, dos modelos analisados, o que mais se aproximou dos valores experimentais foi o modelo Williams-Landel-Ferry modificado, com desvio padrão médio de 0,025. Este trabalho também relacionou a viscosidade dos óleos com a quantidade de ácidos monoinsaturados (MUFA) e poli-insaturados (PUFA) em sua composição:

$$\mu = A \exp\left(\frac{B}{RT}\right) + y \exp\left(\frac{C}{RT}\right) \quad (60)$$

Esta equação pode ser usada em relação à quantidade ou de ácidos monoinsaturados ou poli-insaturados, ajustando apenas as constantes A, B e C (que são as mesmas para todos os óleos) e a percentagem dos respectivos ácidos na composição do óleo vegetal (varial de acordo com cada óleo). O desvio padrão médio deste modelo foi de 0,96 para os monoinsaturados e de 1,08 para os poli-insaturados.

Brock et al. (2007) mediram a viscosidade de sete óleos vegetais (algodão, arroz, canola, girassol, milho, oliva e soja) na faixa de temperatura de 20 a 70°C em intervalos de 10°C. Para o óleo de soja, utilizou o modelo de Guzman e o modelo de Vogel para estimar o comportamento da viscosidade com a temperatura. As constantes dos modelos foram obtidas pelo método de mínimos quadrados, utilizando o solver do Excel. O desvio percentual médio encontrado neste estudo foi 15,6% para o modelo de Guzman e de 3,1% para o modelo de Vogel. Como o modelo de Vogel se mostrou mais adequado, este então foi empregado para representar o comportamento dos demais óleos vegetais. O erro percentual médio para o demais óleos variaram de 2,8% (girassol) a 6,4% (oliva). Brock et AL. também analisaram a condutividade térmica dos óleos vegetais, concluindo que a difusividade térmica k diminui linearmente com o aumento da temperatura de acordo com a equação (61)

$$k = aT + b \quad (61)$$

Os coeficientes a e b são específicos para cada óleo, e o desvio percentual médio do modelo linear variou de 1,23% (milho) a 2,03% (algodão).

Demirbas (2007) apresentou modelos lineares para relacionar a viscosidade de vinte e dois óleos vegetais com o calor de combustão (Maior Valor de Aquecimento ou HHV – Higher Heating Value) e a densidade, fixando a temperatura. As relações lineares apresentaram, respectivamente, coeficientes de regressão iguais a 0,9435 e 0,9398. Para quatorze ésteres metílicos desses óleos, este estudo relacionou linearmente não só a viscosidade com o HHV e a densidade, como também com o ponto de inflamabilidade (Flash Point - FP), encontrando coeficientes de regressão iguais a 0,9677, 0,9902 e 0,9819, respectivamente. Entretanto, ao tentar relacionar linearmente a densidade com o HHV dos ésteres metílicos, o coeficiente de regressão linear foi de 0,7982.

Ceriani et al. (2007) usaram a metodologia de contribuição de grupo que estima diretamente a viscosidade de ácidos graxos, ésteres graxos e triglicerídeos.

No trabalho de Ceriani et al.(ANO), além de apresentar um modelo para estimar a viscosidade usando a metodologia de contribuição de grupo de compostos graxos.A viscosidade μ_i de cada molécula é dada por:

$$\ln \mu_i = \sum_i^n N_i \left(A_{1i} + \frac{B_{1i}}{T} - C_{1i} \ln T - D_{1i} T \right) + \left[MM \sum_i^n N_i \left(A_{2i} + \frac{B_{2i}}{T} - C_{2i} \ln T - D_{2i} T \right) \right] + Q \quad (62)$$

N_i é o número de grupamentos i na molécula,

MM é a massa molar do composto graxo. No caso de óleos vegetais, MM é a massa molar média dos triglicerídeos puros que compõem o óleo, ponderados por suas frações molares.

A_{1i} , B_{1i} , C_{1i} , D_{1i} , A_{2i} , B_{2i} , C_{2i} e D_{2i} são parâmetros obtidos através da regressão de dados experimentais,

Q é um termo de correção expresso por:

$$Q = \xi_1 q + \xi_2 \quad (63)$$

Em que ξ_1 e ξ_2 são determinados pela classe da molécula, e q é uma função da temperatura absoluta.

$$\xi_1 = f_0 + N_c f_1 \quad (64)$$

$$\xi_2 = s_0 + N_{cs}s_1 \quad (65)$$

$$q = \alpha + \frac{\beta}{T} - \gamma \ln T - \delta T \quad (66)$$

O modelo que relaciona a viscosidade dinâmica μ (cP) do triglicerídeo com a temperatura é dado por:

$$\mu_{TAG} = \mu_{CH_2 - CH - CH_2} + 3\mu_{COO} + 3\mu_{CH_3} + 3p\mu_{CH_2} + 6p'\mu_{CH=} \quad (67)$$

p e p' valores dados por:

$$p = \sum_j^n x_j (NC_j - 2 - 2ND_j) \quad (68)$$

$$p' = \sum_j^n x_j ND_j \quad (69)$$

NC_j é o número de carbonos;

ND_j é o número de duplas ligações de cada ácido graxo que compõe o triglicerídeo.

Para terem sentido físico, os valores de p e p' são arredondados para os valores inteiros mais próximos. Este modelo, a fim de ser validado, foi testado em diversos trabalhos de outros pesquisadores, presentes na literatura, que apresentou várias composições de ácidos graxos. No total, dezesseis tipos de óleos foram estudados, cinco deles (canola, girassol, milho, oliva e soja) foram analisados por mais de um autor, com pequenas variações em sua composição. No total, 156 valores experimentais de viscosidade dinâmica foram estimados para 24 composições de ácidos graxos diferentes de 16 tipos de óleos. Os desvios percentuais médios variaram de 2,8% (milho) a 28,6% (semente de uva), obtendo uma média de 8,26% para os 24 trabalhos estudados.

Ceriani et al. (2008) mediram experimentalmente a densidade e a viscosidade de cinco óleos vegetais (babaçu, buriti, castanha do Pará, macadâmia e semente de uva) numa faixa de temperatura de 20 a 70°C, em intervalos de 10°C, com exceção do óleo de babaçu, que

foi medido a partir de 30°C, por ser sólido a 20°C. Também foram realizadas medições da densidade e da viscosidade de misturas binárias de óleo de buriti com óleo de soja em proporções volumétricas de 1:1, 1:2 e 1:3. Para a estimativa da densidade, foi utilizado o modelo de Halvorsen et al (1993) Na estimativa da viscosidade foram testados dois tipos de modelos: modelos baseados na composição de ácidos graxos (Fasina et al. (2006) e Ceriani et al.(2008)e modelos baseados composição dos triglicerídeos usando as Regras de Kay, Kendall-Moore e GC-UNIMOD.

Os modelos baseados na composição dos triglicerídeos consistem em montar os possíveis triglicerídeos encontrados no óleo vegetal, e aplicar uma regra de mistura.

- Kay:

$$\ln \left(\frac{\mu_{\text{óleo}}}{\rho_{\text{óleo}}} \right) = \sum_{i=1}^3 x_i \cdot \ln \left(\frac{\mu_i}{\rho_i} \right) \quad (70)$$

- Kendall-Moore:

$$\left(\frac{\mu_{\text{óleo}}}{\rho_{\text{óleo}}} \right)^{1/3} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \left(\frac{\mu_i}{\rho_i} \right)^{1/3} \quad (71)$$

- GC-UNIMOD:

$$\ln \mu_{\text{óleo}} = \sum_{i=1}^n [\xi_i^C + \xi_i^R] \quad (72)$$

No modelo GC-UNIMOD, ξ_i^C está relacionado com as diferenças de tamanho das moléculas presentes na mistura, enquanto que ξ_i^R leva em consideração a energia de interação entre as diferentes moléculas presentes na mistura.

O modelo Halvorsen (1993) representou muito bem o comportamento real da densidade, apresentando desvios percentuais médios entre 0,071% (buriti com soja na proporção 1:3) a 0,288% (babaçu). Para a viscosidade dos cinco óleos vegetais, os modelos baseados na composição dos triglicerídeos ofereceram melhores resultados que os baseados na composição dos ácidos graxos (erros percentuais médios de 7,0%, 6,9% e 7,3% contra 9,2%, 14,7% e 9,1%, respectivamente). Já para as misturas de óleos, o resultado foi o

oposto, indicando que os arranjos de triglicerídeos propostos pelos modelos baseados na composição dos triglicerídeos possam ser distintos dos arranjos reais.

Pratas et al.(2010)mediram experimentalmente a densidade e a viscosidade de oito ésteres metílicos (C 8:0, C 10:0, C 12:0, C 14:0, C 16:0, C18:0, C 18:1 e C 18:2) e sete ésteres etílicos (C 8:0, C 10:0, C 12:0, C 14:0, C 16:0, C18:0 e C 18:1) na faixa de temperatura de 5 a 85°C, em intervalos de 5°C. Para a densidade, o modelo escolhido para representação foi o linear, e os coeficientes a e b foram obtidos por regressão linear dos valores experimentais. Os desvios percentuais médios foram em menores que 0,10% para os ésteres etílicos e menores que 0,25% para os ésteres metílicos.

Para a viscosidade, o modelo representativo foi exponencial:

$$\ln \mu (cP) = A + \frac{B}{T (K) - T_0} \quad (73)$$

As constantes A, B e T_0 de cada éster foram ajustadas pelo método dos mínimos quadrados, e os erros percentuais médios variaram de 0,015 a 0,13%.

A viscosidade dos ésteres metílicos e etílicos foram também estimadas pelas contribuições de grupo Ceriani (2007) e Marrero-Gani (2008). A contribuição de grupo que melhor representou o comportamento da viscosidade com a temperatura foi o modelo Ceriani, com desvio percentual médio variando de 2,03% para o C 14:0 metílico a 14,8% para o C 8:0 etílico. A contribuição Marrero-Gani apresentou erros muito grandes para alguns ésteres, chegando a 54,6% para o C 18:0 metílico e 25,5% para o C 18:2 metílico.

Carmo et al. (2011) utilizaram como base os trabalhos de Pedersen (1984) e Aasberg-Pedersen (1991), que são baseados no Princípio dos Estados Correspondentes para a estimativa da viscosidade em hidrocarbonetos. O comportamento da viscosidade de óleos biodiesel e de misturas de biodiesel, conhecidas como “blends”, onde foi apresentada a composição dos ésteres nos óleos, assim a viscosidade do biodiesel foi estimada pela equação de Grunberg-Nissan simplificada, uma vez que as moléculas de ésteres que compõem o biodiesel interagem pouco entre si:

$$\ln \mu_{mix} = \sum_i^n x_i \ln \mu_i \quad (74)$$

Os valores estimados por essa equação foram comparados pelos obtidos com o modelo Pedersen e Aasberg-Petersen. Para estes dois modelos, as propriedades críticas foram estimadas pela metodologia de contribuição de grupo Marrero-Gani e o fator acêntrico foi estimado pela contribuição Constantinou-Gani. A viscosidade dos ésteres puros testados como fluidos referência foram obtidas pelo trabalho de Pratas et al. (2010).

As regras de mistura utilizadas foram as de Lee-Kesler (1983):

$$V_{c,ij} = \frac{\left(V_{c,i}^{1/3} + V_{c,j}^{1/3}\right)^3}{8} \quad (75)$$

$$V_{cm} = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j V_{c,ij} \quad (76)$$

$$T_{c,ij} = \left(T_{c,i} T_{c,j}\right)^{1/2} k_{ij} \quad (77)$$

O parâmetro k_{ij} está relacionado com a similaridade das moléculas e a interação entre elas. Neste trabalho, o parâmetro k_{ij} foi desprezado, sendo igual à unidade, uma vez que o biodiesel possui moléculas muito similares entre si e com pouca interação intermolecular.

$$T_{cm} = \frac{\sum_i^n \sum_j^n x_i x_j V_{c,ij}^{1/4} T_{c,ij}}{V_{cm}^{1/4}} \quad (78)$$

$$MM_m = \sum_i^n x_i MM_i \quad (79)$$

$$w_m = \sum_i^n (x_i w_i) \quad (80)$$

$$z_{cm} = 0,29050 - 0,085 w_m \quad (81)$$

$$P_{cm} = \frac{z_{cm} RT_{cm}}{V_{cm}} \quad (82)$$

A escolha dos fluidos de referência para o uso nos modelos foi seguido um algoritmo que minimiza o desvio relativo médio entre os valores experimentais e os valores estimados. Para um fluido de referência (modelo Pedersen), o éster escolhido foi o oleato de metila (C 18:1); para dois fluidos de referência (modelo Aasberg-Petersen), os ésteres escolhidos foram o laureato (C 12:0) e o oleato de metila (C 18:1).

Os desvios percentuais médios para um fluido foram de 6,40% para os óleos de biodiesel puros e de 9,12% para as misturas. Para dois fluidos de referência, os desvios foram de 5,90% para os óleos puros e de 7,62% para as misturas, indicando que o modelo Aasberg-Petersen, com dois fluidos de referência, fornece melhores resultados.

Capítulo 3 - Metodologia e Resultados Experimentais

Neste capítulo será apresentada a metodologia empregada para as medições da densidade e da viscosidade dos óleos vegetais, bem como os resultados obtidos em laboratório.

3.1 - Amostras

A tabela a seguir fornece a origem dos óleos vegetais utilizados nos experimentos:

Tabela 3.1: Fonte das amostras de óleos vegetais utilizados neste trabalho.

Óleo Vegetal	Marca	Data de Fabricação	Lote
Algodão	SGS	Novembro de 2011	*
Amêndoas	Amazonas Rio	Fevereiro de 2011	001
Amendoim	Pazze	25/08/2011	46083 2
Arroz	Carreteiro	Novembro de 2011	321
Babaçu	Amazonas Rio	Julho de 2011	001
Canola	Liza	11/10/2011	L10 C
Coco	Copra	31/10/2011	0-304
Dendê	Tempemar	16/11/2011	35
Girassol	Liza	23/09/2011	09 C
Linhaça	Pazze	17/10/2011	39298 11
Mamona	Amazonas Rio	Março 2010	001
Milho	Mazola	15/06/2011	L06 S
Oliva	Musa	21/02/2011	6916
Pinhão Manso	**	*	*
Soja	Soya	30/09/2011	L0911

* Óleo fornecido pelo laboratório Greentec /EQ/UFRJ sob a responsabilidade do Prof. Donato Aranda, não há informação sobre o lote para o óleo de algodão e no caso do óleo de pinhão manso é proveniente de Cuba e as informações restantes não são conhecidas.

3.1.1 - Composição das Amostras

As composições mássicas utilizadas para os cálculos deste trabalho foram extraídas da literatura, conforme mostram as tabelas a seguir. As fontes estão especificadas na legenda.

Tabela 3.2: Composição mássica dos óleos. Fontes utilizadas: ZAMBIAZI et al. (algodão, amendoim, arroz, canola, coco, dendê, girassol, linhaça, milho, oliva e soja), VENKATACHALAM 2006 (amêndoas), LIMA 2006 (babaçu), COSTA 2004 (mamona), MAKKAR 2010 (pinhão manso).

Ácido Graxo	Algodão	Amêndoa	Amendoim	Arroz	Babaçu	Canola	Coco	Dendê
C 8:0	0	0	0	0	0,0500	0	0,0638	0
C 10:0	0	0	0	0	0,0600	0	0,0556	0
C 12:0	0	0	0	0	0,4400	0	0,4546	0
C 14:0	0,0077	0,0006	0,0003	0,0021	0,1700	0,0006	0,1882	0,0112
C 16:0	0,2187	0,0736	0,0940	0,1690	0,0800	0,0375	0,1008	0,4270
C 16:1	0,0047	0,0066	0,0006	0	0	0,0021	0	0
C 17:0	0,0008	0,0005	0,0012	0	0	0,0004	0	0,0011
C 17:1	0,0011	0	0,0001	0	0	0	0	0,0006
C 18:0	0,0227	0,0156	0,0265	0,0178	0,0400	0,0187	0,0431	0,0455
C 18:0-2OH	0	0	0	0	0	0	0	0
C 18:1	0,1661	0,6094	0,4871	0,4050	0,1400	0,6241	0,0745	0,3937
C 18:1-OH	0	0	0	0	0	0	0	0
C 18:2	0,5635	0,2921	0,3106	0,3620	0,0200	0,2012	0,0180	0,1062
C 18:3	0,0033	0,0010	0,0023	0,0160	0	0,0837	0	0,0021
C 20:0	0,0026	0,0006	0,0138	0,0061	0	0,0064	0,0008	0,0039
C 20:1	0,0014	0	0,0143	0,0053	0	0,0154	0,0006	0,0017
C 20:2	0,0010	0	0	0,0011	0	0,0011	0	0
C 22:0	0,0036	0	0,0314	0,0077	0	0,0035	0	0,0058
C 22:1	0,0016	0	0,0012	0	0	0	0	0
C 22:2	0	0	0	0	0	0	0	0
C 24:0	0,0012	0	0,0166	0,0041	0	0,0027	0	0,0006
C 24:1	0	0	0	0,0038	0	0,0026	0	0,0006
Total	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Tabela 3.2: Continuação.

Ácido Graxo	Girassol	Linhaça	Mamona	Milho	Oliva	Pinhão Manso	Soja
C 8:0	0	0	0	0	0	0	0
C 10:0	0	0	0	0	0	0	0
C 12:0	0	0	0	0	0	0	0
C 14:0	0,0006	0,0005	0	0	0	0,0010	0,0006
C 16:0	0,0570	0,0481	0,0100	0,1047	0,1084	0,1530	0,0990
C 16:1	0	0	0	0	0,0092	0,0090	0,0008
C 17:0	0,0004	0,0005	0	0,0008	0,0014	0,0010	0,0010
C 17:1	0,0006	0,0012	0	0,0005	0,0021	0	0,0008
C 18:0	0,0479	0,0303	0,0100	0,0202	0,0359	0,0660	0,0394
C 18:0-2OH	0	0	0,0070	0	0	0	0
C 18:1	0,1526	0,2142	0,0300	0,2423	0,7555	0,4100	0,2135
C 18:1-OH	0	0	0,8950	0	0	0	0
C 18:2	0,7117	0,1518	0,0420	0,6038	0,0701	0,3530	0,5602
C 18:3	0,0045	0,5424	0,0030	0,0099	0,0066	0,0030	0,0715
C 20:0	0,0030	0,0020	0,0030	0,0039	0,0050	0,0020	0,0041
C 20:1	0,0022	0,0040	0	0,0028	0,0032	0,0010	0,0022
C 20:2	0,0009	0,0039	0	0	0	0	0
C 22:0	0,0116	0	0	0,0076	0,0015	0	0,0048
C 22:1	0	0	0	0	0	0	0
C 22:2	0	0	0	0	0,0005	0	0
C 24:0	0,0031	0,0001	0	0,0015	0,0006	0,0010	0,0021
C 24:1		0,0010	0	0,0020	0	0	0
Total	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Para os cálculos dos modelos que serão apresentados no próximo capítulo, é necessário converter a fração mássica em molar. Dividindo a fração mássica de cada ácido graxo pela respectiva massa molar (Tabela 3.3), obtém-se o número de mols de cada ácido graxo em 1g de amostra. Dividindo então pelo número de mols total presentes em 1g de amostra, obtém-se a fração molar (Tabela 3.4).

Tabela 3.3: Massa molar de cada ácido graxo.

	C	H	O	
	12,01115	1,00797	15,9994	
C x:y	C	H	O	MM
C 8:0	8	16	2	144,21552
C 10:0	10	20	2	172,26970
C 12:0	12	24	2	200,32388
C 14:0	14	28	2	228,37806
C 16:0	16	32	2	256,43224
C 16:1	16	30	2	254,41630
C 17:0	17	34	2	270,45933
C 17:1	17	32	2	268,44339
C 18:0	18	36	2	284,48642
C 18:0-20H	18	36	4	316,48522
C 18:1	18	34	2	282,47048
C 18:1-OH	18	34	3	298,46988
C 18:2	18	32	2	280,45454
C 18:3	18	30	2	278,43860
C 20:0	20	40	2	312,54060
C 20:1	20	38	2	310,52466
C 20:2	20	36	2	308,50872
C 22:0	22	44	2	340,59478
C 22:1	22	42	2	338,57884
C 22:2	22	40	2	336,56290
C 24:0	24	48	2	368,64900
C 24:1	24	46	2	366,63300

Tabela 3.4: Composição molar dos óleos vegetais estudados.

Ácido Graxo	Algodão	Amêndoa	Amendoim	Arroz	Babaçu	Canola	Coco	Dendê
C 8:0	0	0	0	0	0,074474	0	0,093420	0
C 10:0	0	0	0	0	0,074815	0	0,068155	0
C 12:0	0	0	0	0	0,471812	0	0,479211	0
C 14:0	0,009274	0,000735	0,000371	0,002556	0,159898	0,000740	0,174018	0,013259
C 16:0	0,234583	0,080246	0,103570	0,183217	0,067014	0,041192	0,083008	0,450204
C 16:1	0,005081	0,007253	0,000666	0	0	0,002325	0	0
C 17:0	0,000814	0,000517	0,001254	0	0	0,000417	0	0,001100
C 17:1	0,001127	0	0,000105	0	0	0	0	0,000604
C 18:0	0,021947	0,015331	0,026319	0,017394	0,030203	0,018516	0,031992	0,043242
C 18:0-2OH	0	0	0	0	0	0	0	0
C 18:1	0,161740	0,603180	0,487216	0,398598	0,106464	0,622358	0,055695	0,376831
C 18:1-OH	0	0	0	0	0	0	0	0
C 18:2	0,552652	0,291197	0,312907	0,358838	0,015319	0,202080	0,013553	0,102380
C 18:3	0,003260	0,001004	0,002334	0,015975	0	0,084675	0	0,002039
C 20:0	0,002288	0,000537	0,012475	0,005426	0	0,005768	0,000541	0,003374
C 20:1	0,001240	0	0,013011	0,004745	0	0,013970	0,000408	0,001480
C 20:2	0,000892	0	0	0,000991	0	0,001004	0	0
C 22:0	0,002907	0	0,026048	0,006285	0	0,002895	0	0,004604
C 22:1	0,001300	0	0,001001	0	0	0	0	0
C 22:2	0	0	0	0	0	0	0	0
C 24:0	0,000895	0	0,012722	0,003092	0	0,002063	0	0,000440
C 24:1	0	0	0	0,002881	0	0,001998	0	0,000442
Total	1,000000							

Tabela 3.4: Continuação

Ácido Graxo	Girassol	Linhaça	Mamona	Milho	Oliva	Pinhão Manso	Soja
C 8:0	0	0	0	0	0	0	0
C 10:0	0	0	0	0	0	0	0
C 12:0	0	0	0	0	0	0	0
C 14:0	0,000737	0,000611	0	0	0	0,001215	0,000732
C 16:0	0,062373	0,052321	0,011567	0,113930	0,118074	0,165490	0,107627
C 16:1	0	0	0	0	0,010100	0,009812	0,000877
C17:0	0,000415	0,000516	0	0,000825	0,001446	0,001026	0,001031
C 17:1	0,000627	0,001247	0	0,000520	0,002185	0	0,000831
C 18:0	0,047246	0,029709	0,010427	0,019813	0,035248	0,064348	0,038609
C 18:0-2OH	0	0	0,006561	0	0	0	0
C 18:1	0,151591	0,211518	0,031504	0,239356	0,747064	0,402590	0,210708
C 18:1-OH	0	0	0,889476	0	0	0	0
C 18:2	0,712075	0,150976	0,044422	0,600752	0,069816	0,349112	0,556849
C 18:3	0,004535	0,543363	0,003196	0,009921	0,006621	0,002988	0,071587
C 20:0	0,002693	0,001785	0,002847	0,003482	0,004468	0,001775	0,003657
C 20:1	0,001988	0,003593	0	0,002516	0,002878	0,000893	0,001975
C 20:2	0,000819	0,003526	0	0	0	0	0
C 22:0	0,009557	0	0	0,006226	0,001230	0	0,003929
C 22:1	0	0	0	0	0	0	0
C 22:2	0	0	0	0,000000	0,000415	0	0
C 24:0	0,002360	0,000076	0	0,001135	0,000455	0,000752	0,001588
C 24:1	0,002985	0,000761	0	0,001522	0	0	0
Total	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000

As massas molares médias dos óleos (Tabela 3.5) foram calculadas fazendo o triplo da média das massas dos ácidos graxos (sem o hidrogênio da carboxila) ponderadas pelas suas frações molares, acrescentando a massa do grupamento CH₂ – CH – CH₂ que une os ácidos graxos para formar o triglicerídeo. Este cálculo é equivalente a fazer o triplo da média ponderada dos ácidos graxos (com o hidrogênio da carboxila) acrescentando a massa de três carbonos e dois hidrogênios (HALVORSEN, 1993).

$$MM_{\text{óleo}} = 3 \times \sum_i^{22} x_i MM_i + 38,0488$$

(83)

onde: x_i = fração molar do ácido graxo i

MM_i = massa molar do ácido graxo i

Tabela 3.5: Massa Molar dos óleos estudados.

Óleo	MM (g/mol)
Algodão	863,2157
Amêndoas	876,8121
Amendoim	885,6634
Arroz	872,0649
Babaçu	682,4714
Canola	883,0949
Coco	671,5561
Dendê	849,1514
Girassol	879,8564
Linhaça	874,8485
Mamona	927,9326
Milho	875,1656
Oliva	875,9990
Pinhão Manso	870,1453
Soja	874,3805

3.1.2 – Medidas experimentais da densidade

A densidade dos óleos foi medida por um densímetro digital da marca Anton Paar, modelo DMA 4500 (Figura 3.1).



Figura 3.1: Densímetro utilizado no experimento, Anton Paar modelo 4500.

A densidade de cada óleo foi medida em intervalos de 5°C na faixa de temperatura de 20°C a 80°C, exceto o coco e o babaçu, que foram medidos na faixa de 25°C a 80°C, por serem sólidos a 20°C.

As medidas de densidade dos óleos foram realizadas em triplicata. As tabelas 3.6 a 3.20 apresentam os valores médios obtidos para cada óleo.

Tabela 3.6: Dados experimentais da densidade dos óleos de Algodão, Amêndoas, Amendoim e Arroz.

Algodão		Amêndoas		Amendoim		Arroz	
T (°C)	ρ (g/cm ³)	T (°C)	ρ (g/cm ³)	T (°C)	ρ (g/cm ³)	T (°C)	ρ (g/cm ³)
20,00	0,91882	20,00	0,91747	20,00	0,91405	20,00	0,91749
25,00	0,91543	25,00	0,91407	25,00	0,91067	25,00	0,91412
30,00	0,91204	30,00	0,91069	30,00	0,90729	30,00	0,91074
35,00	0,90865	35,00	0,90732	35,00	0,90393	35,00	0,90737
40,00	0,90528	40,00	0,90394	40,00	0,90056	40,00	0,90401
45,00	0,90191	45,00	0,90057	45,00	0,89720	45,00	0,90065
50,00	0,89855	50,00	0,89722	50,00	0,89386	50,00	0,89734
55,00	0,89520	55,00	0,89386	55,00	0,89051	55,00	0,89394
60,00	0,89186	60,00	0,89052	60,00	0,88718	60,00	0,89061
65,00	0,88850	65,00	0,88718	65,00	0,88385	65,00	0,88721
70,00	0,88517	70,00	0,88385	70,00	0,88052	70,00	0,88367
75,00	0,88185	75,00	0,88053	75,00	0,87721	75,00	0,88034
80,00	0,87852	80,00	0,87721	80,00	0,87390	80,00	0,87706

Tabela 3.7: Dados experimentais da densidade dos óleos de Babaçu, Canola, Coco e Dendê.

Babaçu		Canola		Coco		Dendê	
T (°C)	ρ (g/cm ³)						
		20,00	0,91659			20,00	0,91251
25,00	0,91646	25,00	0,91320	25,00	0,91902	25,00	0,90909
30,00	0,91292	30,00	0,90983	30,00	0,91543	30,00	0,90567
35,00	0,90943	35,00	0,90645	35,00	0,91185	35,00	0,90228
40,00	0,90595	40,00	0,90309	40,00	0,90828	40,00	0,89890
45,00	0,90243	45,00	0,89973	45,00	0,90473	45,00	0,89552
50,00	0,89896	50,00	0,89638	50,00	0,90119	50,00	0,89215
55,00	0,89545	55,00	0,89302	55,00	0,89765	55,00	0,88877
60,00	0,89193	60,00	0,88969	60,00	0,89413	60,00	0,88540
65,00	0,88844	65,00	0,88636	65,00	0,89060	65,00	0,88204
70,00	0,88500	70,00	0,88303	70,00	0,88710	70,00	0,87870
75,00	0,88154	75,00	0,87971	75,00	0,88359	75,00	0,87536
80,00	0,87809	80,00	0,87640	80,00	0,88010	80,00	0,87203

Tabela 3.8: Dados experimentais da densidade dos óleos de Girassol, Linhaça, Mamona e Milho.

Girassol		Linhaça		Mamona		Milho	
T (°C)	ρ (g/cm ³)	T (°C)	ρ (g/cm ³)	T (°C)	ρ (g/cm ³)	T (°C)	ρ (g/cm ³)
20,00	0,91840	20,00	0,92781	20,00	0,95647	20,00	0,91773
25,00	0,91501	25,00	0,92439	25,00	0,95303	24,99	0,91434
30,00	0,91163	30,00	0,92098	30,00	0,94960	30,00	0,91094
35,00	0,90825	35,00	0,91757	35,00	0,94613	35,00	0,90757
40,00	0,90488	40,00	0,91417	40,00	0,94268	40,00	0,90420
45,00	0,90151	45,00	0,91078	45,00	0,93932	45,00	0,90083
50,00	0,89816	50,00	0,90740	50,00	0,93591	50,00	0,89748
55,00	0,89481	55,00	0,90403	55,00	0,93250	55,00	0,89412
60,00	0,89146	60,00	0,90066	60,00	0,92908	60,00	0,89077
65,00	0,88813	65,00	0,89729	65,00	0,92565	65,00	0,88743
70,00	0,88480	70,00	0,89394	70,00	0,92220	70,00	0,88410
75,00	0,88148	75,00	0,89059	75,00	0,91876	75,00	0,88078
80,00	0,87816	80,00	0,88725	80,00	0,91533	80,00	0,87746

Tabela 3.9: Dados experimentais da densidade dos óleos de Oliva, Pinhão Manso e Soja.

Oliva		Pinhão Manso		Soja	
T (°C)	ρ (g/cm ³)	T (°C)	ρ (g/cm ³)	T (°C)	ρ (g/cm ³)
20,00	0,91217	20,00	0,91772	20,01	0,91981
25,00	0,90878	25,00	0,91432	25,01	0,91641
30,00	0,90540	30,00	0,91090	30,00	0,91301
35,00	0,90203	35,00	0,90751	35,00	0,90963
40,00	0,89866	40,00	0,90413	40,00	0,90627
45,00	0,89530	45,00	0,90075	45,00	0,90290
50,01	0,89194	50,00	0,89739	50,00	0,89954
55,00	0,88860	55,00	0,89403	55,00	0,89618
60,00	0,88526	60,00	0,89068	60,00	0,89283
65,00	0,88193	65,00	0,88733	65,00	0,88949
70,00	0,87860	70,00	0,88398	70,00	0,88615
75,00	0,87528	75,00	0,88065	75,00	0,88282
80,00	0,87196	80,00	0,87732	80,00	0,87950

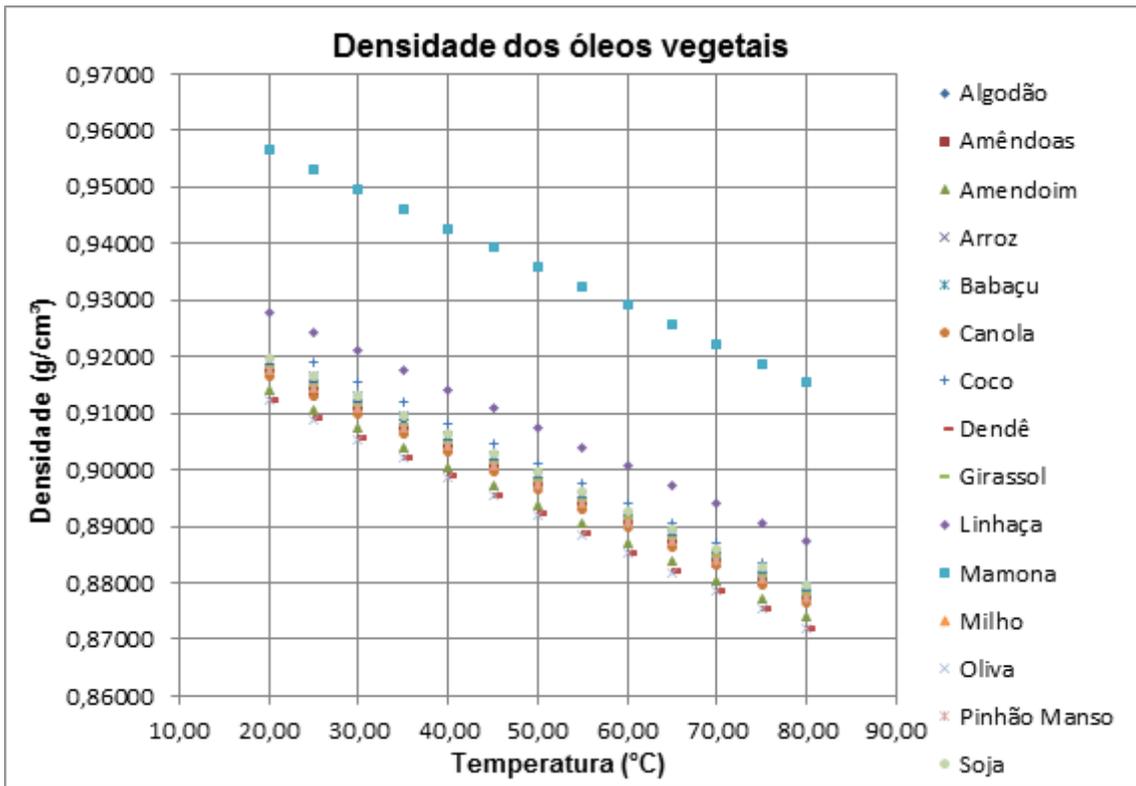


Figura 3.2: Dados experimentais de densidade versus temperatura das amostras dos óleos vegetais.

3.1.3 – Medidas experimentais da viscosidade

A viscosidade dos óleos foi medida por um reômetro digital da marca Brookfield, modelo DV-III ULTRA (Figura 3.3).



Figura 3.3: Reômetro utilizado no experimento, Brookfield modelo DV-III Ultra.

A viscosidade de cada óleo foi medida em intervalos de 5°C na faixa de temperatura de 20°C a 80°C, exceto o coco e o babaçu, que foram medidos na faixa de 25°C a 80°C, por serem sólidos a 20°C.

As medidas de viscosidade dos óleos foram realizadas em triplicata. As tabelas 4.20 a 4.34 apresentam os valores médios obtidos para cada óleo.

Tabela 3.10: Dados experimentais da viscosidade dos óleos de Algodão, Amêndoas, Amendoim e Arroz.

Algodão		Amêndoas		Amendoim		Arroz	
T (°C)	μ (cP)	T (°C)	μ (cP)	T (°C)	μ (cP)	T (°C)	μ (cP)
20,0	60,87	20,0	69,67	20,0	67,07	20,0	71,33
25,0	48,66	25,0	55,46	25,0	53,59	25,0	56,55
30,0	39,67	30,0	44,90	30,0	43,62	30,0	45,49
35,0	32,75	35,0	36,68	35,0	35,69	35,0	37,19
40,0	27,35	40,0	30,47	40,0	29,79	40,0	30,95
45,0	22,93	45,0	25,43	45,0	24,94	45,0	25,81
50,0	19,38	50,0	21,51	50,0	21,17	50,0	21,85
55,0	16,76	55,0	18,38	55,0	18,2	55,0	18,72
60,0	14,63	60,0	15,83	60,0	15,76	60,0	16,05
65,0	12,81	65,0	13,71	65,0	13,71	65,0	13,95
70,0	11,27	70,0	11,96	70,0	12,05	70,0	12,22
75,0	9,94	75,0	10,60	75,0	10,6	75,0	10,74
80,0	8,90	80,0	9,42	80,0	9,38	80,0	9,57

Tabela 3.11: Dados experimentais da viscosidade dos óleos de Babaçu, Canola, Coco e Dendê.

Babaçu		Canola		Coco		Dendê	
T (°C)	μ (cP)						
		20,0	61,87			20,0	73,03
25,0	45,49	25,0	49,66	25,0	39,96	25,0	57,92
30,0	35,62	30,0	40,36	30,0	32,79	30,0	46,67
35,0	28,85	35,0	33,24	35,0	26,43	35,0	37,97
40,0	23,74	40,0	27,67	40,0	21,63	40,0	31,51
45,0	19,83	45,0	23,23	45,0	17,85	45,0	26,12
50,0	16,68	50,0	19,72	50,0	15,05	50,0	21,97
55,0	14,26	55,0	16,98	55,0	12,84	55,0	18,74
60,0	12,24	60,0	14,65	60,0	11,01	60,0	16,09
65,0	10,57	65,0	12,82	65,0	9,56	65,0	13,93
70,0	9,25	70,0	11,25	70,0	8,35	70,0	12,16
75,0	8,15	75,0	9,93	75,0	7,33	75,0	10,70
80,0	7,22	80,0	8,83	80,0	6,52	80,0	9,46

Tabela 3.12: Dados experimentais da viscosidade dos óleos de Girassol, Linhaça, Mamona e Milho.

Girassol		Linhaça		Mamona		Milho	
T (°C)	μ (cP)	T (°C)	μ (cP)	T (°C)	μ (cP)	T (°C)	μ (cP)
20,0	55,06	20,0	43,67	20,0	641,5	20,0	59,92
25,0	44,62	25,0	35,71	25,0	438,3	25,0	48,02
30,0	36,47	30,0	29,71	30,0	307,9	30,0	38,85
35,0	30,35	35,0	24,76	35,0	222,0	35,0	32,24
40,0	25,35	40,0	20,97	40,0	162,4	40,0	26,94
45,0	21,27	45,0	17,97	45,0	121,0	45,0	22,55
50,0	18,20	50,0	15,53	50,0	91,38	50,0	19,20
55,0	15,63	55,0	13,51	55,0	71,38	55,0	16,56
60,0	13,67	60,0	11,85	60,0	55,89	60,0	14,26
65,0	11,91	65,0	10,46	65,0	44,62	65,0	12,52
70,0	10,53	70,0	9,33	70,0	36,19	70,0	10,95
75,0	9,33	75,0	8,35	75,0	29,55	75,0	9,70
80,0	8,34	80,0	7,53	80,0	24,57	80,0	8,65

Tabela 3.13: Dados experimentais da viscosidade dos óleos de Oliva, Pinhão Manso e Soja.

Oliva		Pinhão Manso		Soja	
T (°C)	μ (cP)	T (°C)	μ (cP)	T (°C)	μ (cP)
20,0	69,89	20,0	62,31	20,0	54,36
25,0	55,71	25,0	49,72	25,0	43,62
30,0	45,02	30,0	40,59	30,0	35,74
35,0	37,02	35,0	33,34	35,0	29,57
40,0	30,59	40,0	27,67	40,0	24,71
45,0	25,41	45,0	23,35	45,0	20,93
50,0	21,52	50,0	19,75	50,0	17,94
55,0	18,37	55,0	16,98	55,0	15,47
60,0	15,68	60,0	14,63	60,0	13,41
65,0	13,55	65,0	12,76	65,0	11,72
70,0	11,86	70,0	11,23	70,0	10,35
75,0	10,42	75,0	9,90	75,0	9,16
80,0	9,24	80,0	8,82	80,0	8,18

Visto que a mamona possui viscosidade muito maior que os demais óleos vegetais, o gráfico 3.2 apresenta o comportamento da viscosidade dos óleos vegetais em função da temperatura incluindo a mamona, enquanto que o gráfico 3.3 a exclui a fim de se observar melhor os demais óleos vegetais.

Assim como nos experimentos de densidade, os experimentos de viscosidade apresentaram desvios padrão muito pequenos, como podem ser

observados nas tabelas no anexo deste trabalho, e não são perceptíveis nos gráficos.

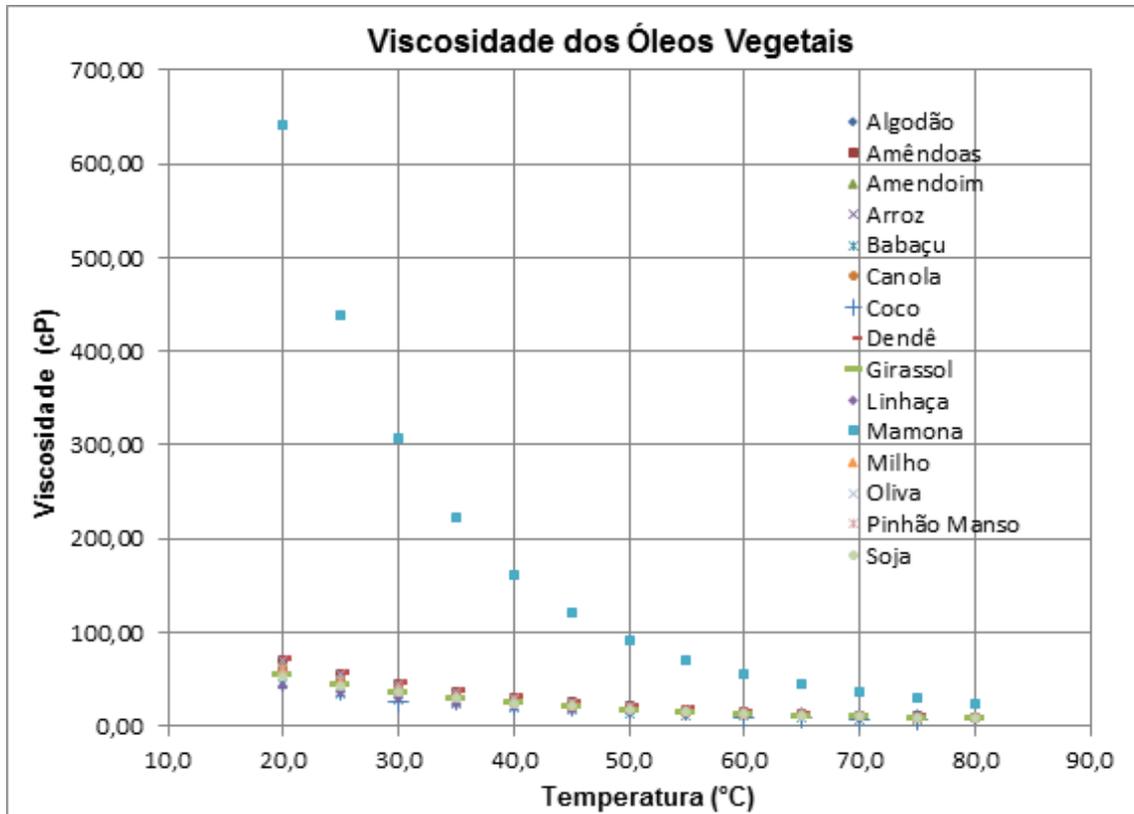


Figura 3.4 Dados experimentais de viscosidade versus temperatura das amostras dos óleos vegetais.

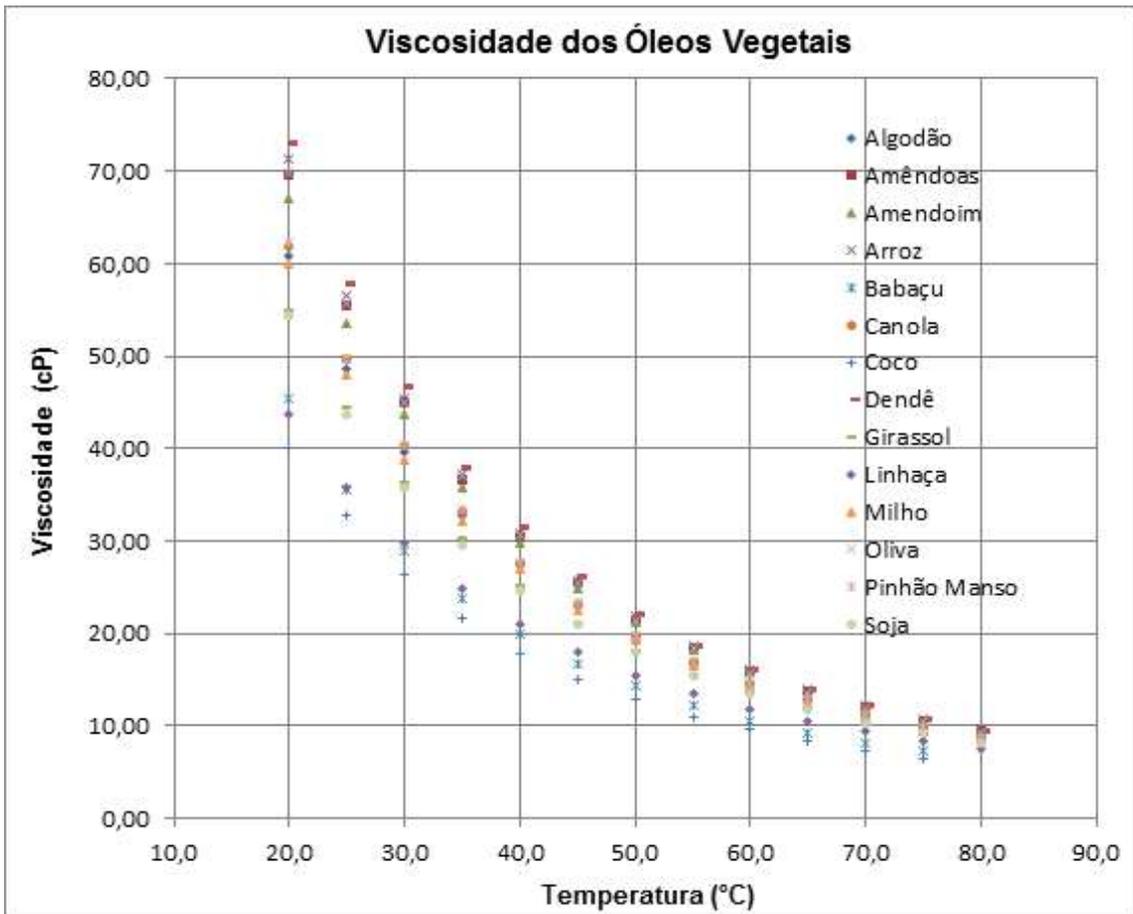


Figura 3.5: Dados experimentais de viscosidade versus temperatura das amostras dos óleos vegetais, exceto a mamona.

Capítulo 4–Avaliação e Discussão dos Modelos

4.1 – Metodologias para a Estimativa de Parâmetros

As estimativas da viscosidade e da densidade muitas vezes necessitam de parâmetros que não podem ser obtidos experimentalmente, sendo necessária utilização da metodologia de contribuição de grupo. Os parâmetros estimados neste trabalho são a temperatura do ponto de fluidez (T_m), a temperatura do ponto de ebulição (T_b), a temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c), o volume crítico (V_c), o volume molar líquido à 25°C (V_l) e o fator acêntrico (w).

Para os modelos que serão usados neste trabalho, apenas quatro das sete propriedades que serão estimadas são necessárias: o ponto de ebulição (T_b), a temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e o volume molar líquido à 25°C (V_l). Porém, as outras três propriedades - ponto de fluidez (T_m), o volume crítico (V_c), e o fator acêntrico (w) - foram calculadas para encontrar a melhor estratégia para estimar as propriedades.

O ponto de fluidez (T_m), embora não seja usado em nenhum dos modelos que serão apresentados neste capítulo, é bastante necessário para verificarmos se a contribuição de grupo está estimando bem as propriedades. O ponto de fluidez é a única propriedade que pode ser comparada com dados experimentais.

As contribuições de grupo estimam apenas propriedades de substâncias puras. Como o óleo é uma mistura de triglicerídeos, a estimativa de suas propriedades necessita de regras de mistura.

O volume crítico (V_c) e o fator acêntrico (w) são calculados porque uma das regras de mistura empregadas não estima diretamente a pressão crítica. Dessa forma, utilizamos o volume crítico e o acêntrico para obtermos a pressão crítica indiretamente.

Uma amostra de um óleo possui número de triglicerídeos diferentes. Por exemplo, se a composição de um determinado óleo vegetal obtida por cromatografia possui n ácidos graxos distintos com fração molar x_i , existem $C_n^1 + 2C_n^2 + 3C_n^3$ maneiras possíveis de combinar esses ácidos graxos para compor os

triglicerídeos considerando a ordem dos ácidos graxos. No caso, em que não é considerada a ordem dos ácidos graxos no triglicerídeo existem C_{n+2}^3 (combinação de $n+2$ escolhe 3) maneiras possíveis.

Cada ácido graxo possui fração molar igual a x_i então a fração molar do triglicerídeo formado é igual ao desenvolvimento do polinômio de Leibniz do terceiro grau para n ácidos distintos.

$$(x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n)^3 = \sum \frac{3!}{\alpha_1! \alpha_2! \dots \alpha_k!} x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \dots x_n^{\alpha_n} \quad (84)$$

Onde

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n = 3$$

$$\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n \in N.$$

Cada termo do polinômio desenvolvido é a fração molar de um triglicerídeo possível, quando não se leva em conta a ordem do ácido graxo na molécula do triglicerídeo formado.

Portanto, é complicado analisar uma mistura de triglicerídeos que represente óleos vegetais sem utilizar programas computacionais. Por exemplo, um óleo vegetal que possui em sua composição dez ácidos graxos diferentes pode ser formado por $C_{12}^3 = 220$ triglicerídeos distintos, quando não se leva em consideração a ordem dos triglicerídeos na molécula.

Por conta da explosão combinatória, foi utilizado neste trabalho o programa computacional Matlab 2010 para calcular as propriedades da mistura de triglicerídeos. Em anexo, encontram-se as rotinas empregadas no software para calcular os parâmetros em questão.

Os modelos de contribuição de grupo separadamente apenas calculam as propriedades de substâncias puras. Como o óleo vegetal é uma mistura de inúmeros triglicerídeos, após todas as combinações possíveis serem geradas computacionalmente, é necessário aplicar uma regra de mistura para estimar as propriedades de mistura, e assim, encontrar os valores aproximados das propriedades dos óleos vegetais.

O programa computacional faz o cálculo da contribuição de grupo e a regra de mistura simultaneamente para calcular uma determinada propriedade do óleo vegetal.

Existem na literatura diversos trabalhos de contribuição de grupo, tais como Joback and Reid (1987), Lydersen (1955), Ambrose (1978), Klincewicz and Reid (1984), Lyman et al. (1990), Horvath (1992), Constantinou-Gani (1994) e Marrero-Gani (2001).

A maior causa de erro ao se aplicar a metodologia de contribuição de grupo para triglicerídeos é que não diferenciam os isômeros. Esta metodologia faz o cálculo como se a molécula fosse linear, embora o triglicerídeo não seja uma molécula linear. O que se conclui é que estes métodos de contribuição de grupo superestimam algumas propriedades dos triglicerídeos.

4.1.1 – Metodologia de Contribuição de Grupo

Dos modelos de contribuição de grupo existentes na literatura, os escolhidos neste trabalho foram os propostos por Constantinou & Gani (1994) e por Marrero-Gani (2001), por serem mais recentes.

4.1.1.1 – Contribuição de Grupo Constantinou-Gani (1994)

O modelo Constantinou-Gani calcula a temperatura do ponto de fluidez T_m , a temperatura do ponto de bolha T_b , a temperatura crítica T_c , a pressão crítica P_c , o volume crítico V_c , o volume molar a 25°C V_l e o fator acêntrico w . As unidades são Kelvin para as temperaturas, cm^3/mol para os volumes e bar para a pressão. O fator acêntrico é adimensional.

$$T_m = 102,425 \ln \left(\sum_i N_i T_{m1i} + \sum_j M_j T_{m2j} \right) \quad (85)$$

T_{m1i} e T_{m2j} são as contribuições de primeiras e segundas ordens de cada grupamento, respectivamente, e N_i e M_j são os números de ocorrências do

respectivo grupamento na molécula. A mesma observação é feita para as demais equações.

$$T_b = 204,359 \ln \left(\sum_i N_i T_{b1i} + \sum_j M_j T_{b2j} \right) \quad (86)$$

$$T_c = 181,128 \ln \left(\sum_i N_i T_{c1i} + \sum_j M_j T_{c2j} \right) \quad (87)$$

$$V_c = -4,350 + \sum_i N_i V_{c1i} + \sum_j M_j V_{c2j} \quad (88)$$

$$V_l = 12,11 + \sum_i N_i V_{l1i} + \sum_j M_j V_{l2j} \quad (89)$$

$$P_c = \left(0,100220 + \sum_i N_i P_{c1i} + \sum_j M_j P_{c2j} \right)^{-2} + 1,3705 \quad (90)$$

$$w = 0,4085 \cdot \left[\ln \left(1,1507 + \sum_i N_i w_{c1i} + \sum_j M_j w_{c2j} \right) \right]^{1/0,5050} \quad (91)$$

A tabela 4.1 a seguir apresenta as contribuições de primeiras e segundas ordens para cada grupamento das moléculas.

Tabela 4.1: Contribuições de Grupo de primeira e segunda ordem para cada grupamento pelo método Constantinou-Gani.

Grupos de 1ª Ordem							
Grupo	Tm (K)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm ³)	Vl (cm ³)	w
CH3	0,4640	0,8894	1,6781	0,019904	75,04	26,14	0,29602
CH2	0,9246	0,9225	3,4920	0,010558	55,76	16,41	0,14691
CH	0,3557	0,6033	4,0330	0,001315	31,53	7,11	-0,07063
CH2COO	3,5572	3,3953	3,8116	0,021836	136,49	35,67	0,75574
CH=CH	1,6322	1,8433	7,3691	0,017865	95,41	26,92	0,25224
OH	3,5979	3,2152	9,7292	0,005148	38,97	5,51	1,52370
Grupos de 2ª Ordem							
Grupo	Tm (K)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm ³)	Vl (cm ³)	w
CH-OH	-0,5480	-0,5385	-2,8035	-0,004393	-7,77	-0,92	0,03654
CH(OH)CH(OH)	0,9124	1,4108	5,4941	0,005052	3,97	2,35	0,00000

Sendo o triglicerídeo uma combinação de três ácidos graxos com o grupamento CH₂-CH-CH₂, as propriedades dos ácidos graxos e do grupamento CH₂-CH-CH₂ foram calculadas para serem reunidas no Matlab 2010 em todas as combinações possíveis de três ácidos graxos, formando cada triglicerídeo, cuja fração molar é o produto das frações molares dos ácidos de origem.

A tabela 4.2 a seguir mostra os valores obtidos para o grupamento CH₂-CH-CH₂ e para os ácidos graxos.

Tabela 4.2: Contribuição de grupo Constantinou-Gani de cada ácido graxo e do grupamento CH₂-CH-CH₂ para gerar os triglicerídeos computacionalmente.

Ácido	ΣT_{mi} (K)	ΣT_{bi} (K)	ΣT_{ci} (K)	ΣP_{ci} (bar)	ΣV_c (cm ³)	ΣV_{li} (cm ³)	Σw_i
CH ₂ -CH-CH ₂	2,2049	2,4483	11,017	0,022431	143,05	39,93	0,22319
C 8:0	8,6442	8,8972	22,9497	0,09453	490,33	143,86	1,78631
C 10:0	10,4934	10,7422	29,9337	0,115646	601,85	176,68	2,08013
C 12:0	12,3426	12,5872	36,9177	0,136762	713,37	209,5	2,37395
C 14:0	14,1918	14,4322	43,9017	0,157878	824,89	242,32	2,66777
C 16:0	16,041	16,2772	50,8857	0,178994	936,41	275,14	2,96159
C 16:1	15,824	16,2755	51,2708	0,175743	920,3	269,24	2,92001
C17:0	16,9656	17,1997	54,3777	0,189552	992,17	291,55	3,1085
C 17:1	16,7486	17,198	54,7628	0,186301	976,06	285,65	3,06692
C 18:0	17,8902	18,1222	57,8697	0,20011	1047,93	307,96	3,25541
C 18:0-2OH	24,8606	25,325	83,9042	0,196972	1081,38	302,73	5,86773
C 18:1	17,6732	18,1205	58,2548	0,196859	1031,82	302,06	3,21383
C 18:1-OH	20,1542	20,478	65,7215	0,188371	1038,79	297,35	4,55653
C 18:2	17,4562	18,1188	58,6399	0,193608	1015,71	296,16	3,17225
C 18:3	17,2392	18,1171	59,025	0,190357	999,6	290,26	3,13067
C 20:0	19,7394	19,9672	64,8537	0,221226	1159,45	340,78	3,54923
C 20:1	19,5224	19,9655	65,2388	0,217975	1143,34	334,88	3,50765
C 20:2	19,3054	19,9638	65,6239	0,214724	1127,23	328,98	3,46607
C 22:0	21,5886	21,8122	71,8377	0,242342	1270,97	373,6	3,84305
C 22:1	21,3716	21,8105	72,2228	0,239091	1254,86	367,7	3,80147
C 22:2	21,1546	21,8088	72,6079	0,23584	1238,75	361,8	3,75989
C 24:0	23,4378	23,6572	78,8217	0,263458	1382,49	406,42	4,13687
C 24:1	23,2208	23,6555	79,2068	0,260207	1366,38	400,52	4,09529

4.1.1.2 – Contribuição de Grupo Marrero-Gani (2001)

A metodologia de contribuição de Marrero-Gani calcula T_m , T_b , T_c , V_c e P_c . Esta metodologia de contribuição de grupo considera a estrutura molecular de um composto como sendo o conjunto de três tipos de grupos: os grupos de primeira ordem, os de segunda ordem e os de terceira ordem.

Os grupos de primeira ordem descrevem toda a molécula, considerando a contribuição de todos os grupamentos pequenos. Já os grupos de segunda e terceira ordem consideram um ajuste na contribuição de alguns grupamentos ligados a outros grupamentos. A propriedade de uma molécula é determinada pelo somatório das contribuições de cada grupamento ponderadas pelas suas frequências de ocorrência.

$$T_m = 147,450 \ln \left(\sum_i N_i T_{m1i} + \sum_j M_j T_{m2j} + \sum_k O_k T_{m3k} \right) \quad (92)$$

T_{m1i} , T_{m2j} e T_{m3k} são as contribuições de primeira, segunda e terceira ordens de cada grupamento respectivamente, e N_i , M_j e O_k são os números de ocorrências do respectivo grupamento na molécula. A mesma observação é feita para as demais equações.

$$T_b = 222,543 \ln \left(\sum_i N_i T_{b1i} + \sum_j M_j T_{b2j} + \sum_k O_k T_{b3k} \right) \quad (93)$$

$$T_c = 231,239 \ln \left(\sum_i N_i T_{c1i} + \sum_j M_j T_{c2j} + \sum_k O_k T_{c3k} \right) \quad (94)$$

$$V_c = 7,95 + \sum_i N_i V_{c1i} + \sum_j M_j V_{c2j} + \sum_k O_k V_{c3k} \quad (95)$$

$$P_c = \left(0,108998 + \sum_i N_i P_{c1i} + \sum_j M_j P_{c2j} + \sum_k O_k P_{c3k} \right)^{-2} + 5,9827 \quad (96)$$

Para as moléculas dos triglicerídeos, foram utilizadas as contribuições de primeira e segunda ordem. A tabela 4.3 apresenta estas contribuições para cada grupamento das moléculas.

Tabela 4.3: Contribuições de Grupo de primeira e segunda ordem de acordo com a metodologia de Marrero-Gani para cada grupamento .

Grupos de 1ª Ordem					
Grupo	T _{m1i}	T _{b1i}	T _{c1i}	P _{c1i}	V _{c1i}
CH ₃	0,6953	0,8491	1,7506	0,018615	68,35
CH ₂	0,2515	0,7141	1,3327	0,013547	56,28
CH	-0,373	0,2925	0,596	0,007259	37,5
CH ₂ COO	1,6329	2,985	5,9619	0,026983	132,89
CH=CH	0,946	1,5597	3,0741	0,023003	98,43
OH	2,7888	2,567	5,2188	-0,005401	30,61
Grupos de 2ª Ordem					
Grupo	T _{m2j}	T _{b2j}	T _{c2j}	P _{c2j}	V _{c2j}
CH-OH	-0,3489	-0,2825	-0,6768	0,000246	-3,04
CH(OH)CH(OH)	-0,0414	0,8854	1,9395	-0,004712	7,54

A tabela 4.4 apresenta os valores das contribuições encontrados para cada um dos ácidos graxos sem o hidrogênio ionizável e para o grupamento glicerol sem as hidroxilas.

Tabela 4.4: Contribuição de grupo Marrero-Gani de cada ácido graxo e do grupamento CH₂-CH-CH₂ para gerar os triglicérides computacionalmente

Ácido	ΣT _m	ΣT _b	ΣT _c	ΣP _c	V _c
CH ₂ -CH-CH ₂	0,1300	1,7207	3,2614	0,034353	150,06
C 8:0	3,5857	7,4046	14,376	0,113333	482,64
C 10:0	4,0887	8,8328	17,0414	0,140427	595,2
C 12:0	4,5917	10,261	19,7068	0,167521	707,76
C 14:0	5,0947	11,6892	22,3722	0,194615	820,32
C 16:0	5,5977	13,1174	25,0376	0,221709	932,88
C 16:1	6,0407	13,2489	25,4463	0,217618	918,75
C17:0	5,8492	13,8315	26,3703	0,235256	989,16
C 17:1	6,2922	13,963	26,779	0,231165	975,03
C 18:0	6,1007	14,5456	27,703	0,248803	1045,44
C 18:0-2OH	10,3879	19,7218	38,6067	0,220713	1076,64
C 18:1	6,5437	14,6771	28,1117	0,244712	1031,31
C 18:1-OH	8,3591	16,54	31,917	0,233269	1040,1
C 18:2	6,9867	14,8086	28,5204	0,240621	1017,18
C 18:3	7,4297	14,9401	28,9291	0,23653	1003,05
C 20:0	6,6037	15,9738	30,3684	0,275897	1158
C 20:1	7,0467	16,1053	30,7771	0,271806	1143,87
C 20:2	7,4897	16,2368	31,1858	0,267715	1129,74
C 22:0	7,1067	17,402	33,0338	0,302991	1270,56
C 22:1	7,5497	17,5335	33,4425	0,2989	1256,43
C 22:2	7,9927	17,665	33,8512	0,294809	1242,3
C 24:0	7,6097	18,8302	35,6992	0,330085	1383,12
C 24:1	8,0527	18,9617	36,1079	0,325994	1368,99

Com o auxílio do programa computacional Matlab 2010, foram geradas todas as combinações possíveis de triglicerídeos, unindo três ácidos a um grupamento CH₂-CH-CH₂.

4.1.2 - Regras de Mistura

A metodologia da contribuição de grupo calcula as propriedades para substâncias puras. Como o óleo vegetal é uma mistura complexa de vários triglicerídeos distintos, faz-se necessária a aplicação de regras de mistura para se obter as propriedades dos óleos. Para as propriedades críticas, mais de uma regra foi escolhida com o objetivo de comparar os resultados dados pelos modelos.

4.1.2.1 - Estimativa da temperatura do ponto de bolha (T_b) e para a temperatura do ponto de fluidez (T_m)

A regra de mistura usada para estimar a temperatura do ponto de bolha e temperatura do ponto de fluidez foi a mesma usada por Orbey e Sandler (1993) para a estimativa da temperatura de ebulição de T_b da mistura de hidrocarbonetos:

$$T_{m,m} = \left(\sum_i^n x_i T_{mi}^3 \right)^{1/3} \quad (97)$$

$$T_{b,m} = \left(\sum_i^n x_i T_{bi}^3 \right)^{1/3} \quad (98)$$

onde x_i significa o produto das frações molares de cada ácido graxo que forma o triglicerídeo. (o índice m em T_{b,m} refere-se a mistura e o índice i aos ácidos graxos)

4.1.2.2 - Regra de Mistura para o Volume Molar Líquido

A regra de mistura escolhida para calcular o volume molar líquido à 25°C dos óleos neste trabalho foi a mesma proposta por Mo-Gubbins (1976) para calcular o volume crítico de mistura:

$$V_{l,m} = \sum_i^n (x_i V_{li})$$

(99)

O volume molar líquido a 25°C é uma propriedade de importância, pois apresenta uma relação direta com a densidade mássica da substância:

$$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{MM \left(\frac{g}{mol} \right)}{V_l \left(\frac{cm^3}{mol} \right)}$$

(100)

Como a densidade dos óleos foi medida experimentalmente, é possível comparar os valores experimentais com os obtidos pela contribuição de grupo.

4.1.2.3 - Regras de Mistura para o volume crítico (Vc), temperatura crítica (Tc), pressão crítica (Pc) e para o fator acêntrico (w)

Para as propriedades críticas, foram aplicadas duas regras de mistura, com o objetivo de comparação dos resultados obtidos.

4.1.2.3.1 - Metodologia de Mo e Gubbins (1976)

O modelo de mistura de Mo-Gubbins (1976) calcula diretamente os valores de V_c, T_c e P_c.

$$V_{cm} = \sum_i^n (x_i V_{ci})$$

(101)

$$T_{cm} = \frac{\sum_1^n \sum_1^n x_i x_j \cdot \left[\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}} \right)^{1/3} \right]^3 \cdot [T_{ci} T_{cj}]^{1/2}}{\sum_1^n \sum_1^n x_i x_j \cdot \left[\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}} \right)^{1/3} \right]^3}$$

(102)

$$P_{cm} = \frac{8 \cdot \sum_1^n \sum_1^n x_i x_j \cdot \left[\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}} \right)^{1/3} \right]^3 \cdot [T_{ci} T_{cj}]^{1/2}}{\left[\sum_1^n \sum_1^n x_i x_j \cdot \left[\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}} \right)^{1/3} \right]^3 \right]^2} \quad (103)$$

$$MM_m = \sum_i^n x_i MM_i \quad (104)$$

Quando a contribuição de grupo Constantinou-Gani é usada, o fator acêntrico de mistura pode ser obtido pela média ponderada:

$$w_m = \sum_i^n (x_i w_i) \quad (105)$$

O fator acêntrico de mistura também pode ser obtido pela equação de estado:

$$P_{cm} V_{cm} = z_m RT_{cm} \quad (106)$$

$$z_{cm} = 0,29050 - 0,085 w_m \quad (107)$$

$$w_m = \frac{1}{0,085} \left(0,29050 - \frac{P_{cm} V_{cm}}{RT_{cm}} \right) \quad (108)$$

4.1.2.3.2 - Modelo Lee-Kesler (1983)

Em 1983, Lee-Kesler propuseram as seguintes regras de mistura:

$$V_{c,ij} = \frac{\left(V_{c,i}^{1/3} + V_{c,j}^{1/3} \right)^3}{8} \quad (109)$$

$$V_{cm} = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j V_{c,ij}$$

(110)

$$T_{c,ij} = (T_{c,i} T_{c,j})^{1/2} k_{ij}$$

(111)

$$T_{cm} = \frac{\sum_i^n \sum_j^n x_i x_j V_{c,ij}^{1/4} T_{c,ij}}{V_{cm}^{1/4}}$$

(112)

$$MM_m = \sum_i^n x_i MM_i$$

(113)

$$w_m = \sum_i^n (x_i w_i)$$

(114)

O modelo Lee-Kesler não calcula a pressão crítica de mistura. Esta propriedade pode ser obtida pela equação de estado, através das seguintes equações:

$$z_{cm} = 0,29050 - 0,085 w_m$$

(115)

$$P_{cm} = \frac{z_{cm} RT_{cm}}{V_{cm}}$$

(116)

Para a aplicação da regra de mistura Lee-Kesler, é necessário o conhecimento do fator acêntrico. Somente a metodologia de contribuição de grupo de Constantinou-Gani é apropriada para a estimativa do fator acêntrico.

4.1.3 – Valores estimados pelas Contribuições de Grupo e pelas Regras de Mistura

4.1.3.1 – Temperatura do Ponto de Fluidez (T_m)

O ponto de fluidez não é necessário para nenhum modelo de viscosidade, entretanto, estimar seu valor é importante, por ser uma propriedade simples de obter seu valor experimental, e, portanto, apresenta maior facilidade de ser comparada com os valores estimados.

Tabela 4.5: Comparação entre o valor experimentais da temperatura do ponto de fluidez e os estimados pelas contribuições de grupo. Fonte: FASINA, 2006.

Óleos Vegetais	T_m (K)		Valor Experimental	Erros Percentuais (%)	
	CG	MG		CG	MG
Algodão	407,96	439,99	272,15	49,90	61,67
Amêndoas	409,71	440,86	265,34	54,41	66,15
Amendoim	410,80	441,38	262,78	56,33	67,97
Arroz	409,11	439,97	249,74	63,82	76,17
Babaçu	382,73	397,96	298,15	28,37	33,48
Canola	410,43	442,80	259,59	58,11	70,58
Coco	381,01	395,25	298,15	27,79	32,57
Dendê	406,51	430,33	297,15	36,80	44,82
Girassol	409,89	445,46	262,12	56,37	69,95
Linhaça	409,01	450,49	249,15	64,16	80,81
Mamona	422,57	472,81	255,15	65,62	85,31
Milho	409,36	443,58	250,89	63,16	76,80
Oliva	409,73	437,81	274,58	49,22	59,45
Pinhão Manso	408,91	439,15	275,15	48,61	59,60
Soja	409,24	444,18	255,89	59,93	73,58

O ponto de fluidez, como pode ser observado, é um indicativo de que, de fato, os modelos de contribuição de grupo superestimam os valores das propriedades. A contribuição de grupo Constantinou-Gani foi a que ofereceu erros menores.

4.1.3.2 – Temperatura do Ponto de Bolha (T_b)

A tabela 4.6 a seguir apresenta os valores obtidos pelas contribuições de grupo Marrero-Gani e Constantinou-Gani, ao se aplicar a regra de mistura apresentada no item 4.1.2.1.

Tabela 4.6: Valores de Ponto de bolha dos óleos vegetais, obtidos pelas contribuições de grupo Constantinou-Gani e Marrero-Gani.

Óleo Vegetal	CG		MG	
	Tb (K)	Tb (°C)	Tb (K)	Tb (°C)
Algodão	820,59	547,44	846,21	573,06
Amêndoas	823,76	550,61	849,34	576,19
Amendoim	825,73	552,58	851,29	578,14
Arroz	822,56	549,41	848,05	574,90
Babaçu	768,71	495,56	789,54	516,39
Canola	825,40	552,25	851,26	578,11
Coco	765,21	492,06	785,75	512,60
Dendê	816,11	542,96	840,13	566,98
Girassol	825,04	551,89	851,46	578,31
Linhaça	824,66	551,51	852,14	578,99
Mamona	847,28	574,13	874,08	600,93
Milho	823,75	550,60	849,88	576,73
Oliva	823,17	550,02	848,19	575,04
Pinhão Manso	822,04	548,89	847,40	574,25
Soja	823,66	550,51	849,92	576,77

Goodrum (2001) estimou experimentalmente por Análise Termogravimétrica (TGA) e pelo método de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) a temperatura do ponto de bolha de quatro triglicerídeos puros: Trilaurina (C 12:0), Trimristina (C 14:0), Tripalmitina (C 16:0) e Triestearina (C 18:0). A tabela 4.7 a seguir compara os valores obtidos experimentalmente com os obtidos pelas contribuições de grupo.

Tabela 4.7: Valores estimados da temperatura do Ponto de Bolha de triglicerídeos puros obtidos experimentalmente por Goodrum através de TGA e DSC, comparados com os valores estimados pela metodologia de Constantinou-Gani e Marrero-Gani.

Triclicerídeo	Ponto de Bolha de Triglicerídeos Puros (°C)			
	TGA	DSC	Constantinou-Gani	Marrero-Gani
Trilaurina (C 12:0)	396,53	407,75	481,78	501,60
Trimristina (C 14:0)	399,25	390,00	508,13	529,16
Tripalmitina (C 16:0)	399,08	401,88	531,47	553,67
Triestearina (C 18:0)	403,12	409,50	552,42	575,76

Tanto os valores estimados para a temperatura do ponto de fluidez os valores estimados para a temperatura do Ponto de Bolha estimados pelas contribuições de grupo foram maiores dos que os valores obtidos por métodos experimentais.

4.1.3.3 – Temperatura Crítica (T_c)

A temperatura crítica foi calculada por duas diferentes contribuições de grupo (Constantinou-Gani e Marrero-Gani) e duas diferentes regras de mistura (Mo-Gibbins e Lee-Kesler), obtendo-se quatro grupos de resultados. A tabela 4.8 apresenta os valores obtidos pelas contribuições de grupo Marrero-Gani e Constantinou-Gani, ao serem aplicadas as regras de mistura Mo-Gubbins (1976) e Lee-Kesler (1983).

Tabela 4.8: Valores estimados para a temperatura crítica(K), pelas contribuições de grupo Constantinou-Gani e Marrero-Gani e pelas regras de mistura Mo-Gubbins e Lee-Kesler.

Óleos Vegetais	Constantinou-Gani		Marrero-Gani	
	Mo-Gubbins	Lee-Kesler	Mo-Gubbins	Lee-Kesler
Algodão	941,58	941,47	1029,94	1029,87
Amêndoas	944,71	944,67	1033,00	1032,98
Amendoim	946,71	946,54	1034,90	1034,80
Arroz	943,48	943,36	1031,66	1031,59
Babaçu	885,79	883,95	971,02	970,00
Canola	946,52	946,46	1035,08	1035,05
Coco	881,86	880,10	967,11	966,13
Dendê	936,14	935,98	1022,86	1022,76
Girassol	946,50	946,42	1035,66	1035,62
Linhaça	946,73	946,70	1037,06	1037,04
Mamona	965,02	965,02	1059,97	1059,96
Milho	945,03	944,96	1033,90	1033,86
Oliva	943,79	943,73	1031,48	1031,44
Pinhão Manso	942,86	942,79	1030,93	1030,89
Soja	945,02	944,96	1034,03	1033,99

4.1.3.4 – Pressão Crítica (P_c)

Uma vez que a contribuição de grupo Marrero-Gani não calcula fator acêntrico, só é possível estimar a pressão crítica utilizando a regra de Mo-Gibbins, Já com a metodologia da contribuição de grupo Constantinou-Gani, que estima o fator acêntrico, permite o uso tanto das regras de mistura de Lee-Kesler quanto das regras de Mo-Gubbins. A tabela 4.9 apresenta os valores obtidos pelas regras de mistura Mo-Gubbins (1976) e Lee-Kesler (1983) para a contribuição de grupo

Constantinou-Gani e pela regra de mistura Mo-Gubbins para a contribuição de grupo Marrero-Gani.

Tabela 4.9: Estimativa da Pressão crítica, em bar, dos óleos vegetais, obtidos pelas metodologias de contribuições de grupo Constantinou-Gani e Marrero-Gani e pelas regras de mistura Mo-Gubbins e Lee-Kesler.

Óleos Vegetais	Constantinou-Gani		Marrero-Gani
	Mo-Gubbins	Lee-Kesler	Mo-Gubbins
Algodão	3,44178	2,43875	7,35511
Amêndoas	3,37881	2,34943	7,31097
Amendoim	3,34122	2,29382	7,28660
Arroz	3,39948	2,37802	7,32615
Babaçu	4,51878	3,80901	8,13965
Canola	3,35551	2,31623	7,29508
Coco	4,60790	3,91428	8,20293
Dendê	3,48434	2,49463	7,38566
Girassol	3,37811	2,34973	7,31064
Linhaça	3,41618	2,40698	7,33604
Mamona	3,47243	1,12131	7,38203
Milho	3,39460	2,37285	7,32205
Oliva	3,37446	2,34177	7,30843
Pinhão Manso	3,40570	2,38713	7,32995
Soja	3,39993	2,38086	7,32557

4.1.3.5 – Estimativa do Volume Crítico (Vc)

A tabela 4.10 apresenta os valores obtidos para o volume crítico molar para os óleos vegetais pelas contribuições de grupo Marrero-Gani e Constantinou-Gani, ao serem aplicadas as regras de mistura Mo-Gubbins (1976) e Lee-Kesler (1983).

Tabela 4.10: Valores estimados para o volume crítico dos óleos vegetais, obtidos pelas metodologias das contribuições de grupo Constantinou-Gani e Marrero-Gani e pelas regras de mistura Mo-Gubbins e Lee-Kesler.

Óleos Vegetais	Constantinou-Gani		Marrero-Gani	
	Mo-Gubbins	Lee-Kesler	Mo-Gubbins	Lee-Kesler
Algodão	3138,75	3138,41	3157,48	3157,12
Amêndoas	3195,02	3194,90	3213,69	3213,56
Amendoim	3231,69	3231,01	3250,31	3249,62
Arroz	3176,69	3176,26	3195,04	3194,60
Babaçu	2448,20	2443,64	2453,14	2448,47
Canola	3217,45	3217,22	3236,99	3236,77
Coco	2406,12	2401,83	2410,32	2405,93
Dendê	3099,78	3099,27	3113,69	3113,16
Girassol	3197,39	3197,10	3218,64	3218,35
Linhaça	3163,89	3163,77	3188,40	3188,29
Mamona	3249,56	3249,53	3272,24	3272,21
Milho	3181,69	3181,44	3202,02	3201,76
Oliva	3198,43	3198,22	3215,38	3215,16
Pinhão Manso	3170,35	3170,12	3188,31	3188,06
Soja	3176,93	3176,71	3197,64	3197,42

4.1.3.6 – Estimativa do Volume Molar Líquido (V_l)

O volume molar líquido pode ser estimado pela contribuição de grupo Constantinou-Gani. A regra utilizada foi a de Mo-Gubbins. A tabela 4.11 apresenta os valores estimados para os óleos vegetais utilizando a contribuição de grupo e a regra de mistura, comparados com os valores experimentais obtidos através do experimento de densidade.

$$V_l \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) = \frac{MM \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}{\rho \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)} \quad (117)$$

O erro percentual calculado para a verificação das estimativas foi baseado na equação (118):

$$\text{Erro} = \frac{|\mu_{\text{experimental}} - \mu_{\text{estimado}}|}{\mu_{\text{experimental}}} \cdot 100 \quad (118)$$

Tabela 4.11: Comparação dos valores estimados de Volume molar líquido a 25°C dos óleos vegetais estimado pela contribuições de grupo Constantinou-Gani e os valores experimentais obtidos através da densidade.

Óleos Vegetais	MM (g/mol)	ρ (g/cm ³)	Experimental	CG	Erro
			Vl (cm ³ /mol)	Vl (cm ³ /mol)	Percentual (%)
Algodão	863,22	0,91543	942,96	929,14	1,47
Amêndoas	876,81	0,91407	959,24	946,02	1,38
Amendoim	885,66	0,91067	972,54	957,02	1,60
Arroz	872,06	0,91412	954,00	940,70	1,39
Babaçu	682,47	0,91646	744,68	729,91	1,98
Canola	883,09	0,91320	967,03	952,26	1,53
Coco	671,56	0,91902	730,73	717,72	1,78
Dendê	849,15	0,90909	934,06	920,10	1,50
Girassol	879,86	0,91501	961,58	945,32	1,69
Linhaça	874,85	0,92439	946,40	933,52	1,36
Mamona	927,93	0,95303	973,67	944,35	3,01
Milho	875,17	0,91434	957,16	941,13	1,67
Oliva	876,00	0,90878	963,93	947,97	1,66
Pinhão Manso	870,15	0,91432	951,69	939,02	1,33
Soja	874,38	0,91641	954,13	939,49	1,53

4.1.3.7 – Estimativa do fator acêntrico (w)

O fator acêntrico pode ser estimado apenas pela contribuição de grupo Constantinou-Gani e também calculado pela equação de estado com a utilização da regra Mo-Gubbins, para a estimativa da pressão crítica de mistura.

Desta maneira, há dois valores de fatores acêntricos que podem ser estimados através da contribuição de grupo Constantinou-Gani (pela própria contribuição ou pela equação de estado) e apenas um pela contribuição Marrero-Gani.

Fator acêntrico obtido pela Contribuição de grupo Constantinou-Gani:

$$w_i = 0,4085 \cdot \left[\ln \left(1,1507 + \sum_i N_i w_{c1i} + \sum_j M_j w_{c2j} \right) \right]^{1/0,5050} \quad (119)$$

Fator acêntrico obtido pela equação de estado:

$$w_m = \frac{1}{0,085} \left(0,29050 - \frac{P_{cm}V_{cm}}{RT_{cm}} \right) \quad (120)$$

A tabela 4.12 apresenta os valores obtidos para o fator acêntrico para os óleos vegetais utilizando a contribuição de grupo Constantinou-Gani e usando a equação de estado, para ambas as contribuições de grupo. A regra de mistura Mo-Gibbins é a única que calcula as demais propriedades envolvidas na Equação de Estado, deixando apenas como incógnita a o fator acêntrico.

Tabela 4.12: Valores de fator acêntrico dos óleos vegetais, obtidos pela contribuição de grupo Constantinou-Gani ou pela Equação de Estado, para ambas as contribuições de grupo.

Óleos Vegetais	Constantinou-Gani		Marrero-Gani
	Eq. Estado	Cont. Grupo	Eq. Estado
Algodão	1,79423	2,26726	0,22711
Amêndoas	1,80074	2,29328	0,19937
Amendoim	1,80380	2,30967	0,17949
Arroz	1,79807	2,28465	0,20722
Babaçu	1,65045	1,92763	0,50797
Canola	1,80371	2,30353	0,18957
Coco	1,63868	1,90607	0,52488
Dendê	1,78513	2,24876	0,23641
Girassol	1,80293	2,29444	0,20283
Linhaça	1,80223	2,27940	0,22627
Mamona	1,76315	2,88335	0,19305
Milho	1,80051	2,28720	0,20899
Oliva	1,79953	2,29466	0,19404
Pinhão Manso	1,79729	2,28184	0,21006
Soja	1,80037	2,28506	0,21223

Mais uma vez, os valores oferecidos por Constantinou-Gani são mais satisfatórios. Os fatores acênticos obtidos por duas estratégias distintas condizem entre si. Portanto, a contribuição de Grupo escolhida para os cálculos dos modelos foi a de Constantinou-Gani.

Para as regras de mistura de Mo-Gubbins estimam diretamente as propriedades que são necessárias, não sendo necessário incluir mais uma equação. Portanto a regra de mistura escolhida foi a de Mo-Gubbins.

4.2 – Comportamento da Densidade com a Temperatura

4.2.1 – Representação da densidade por Regressão Linear

O comportamento da densidade em relação à temperatura é linear, ou seja, a densidade dos óleos decresce linearmente com a temperatura.

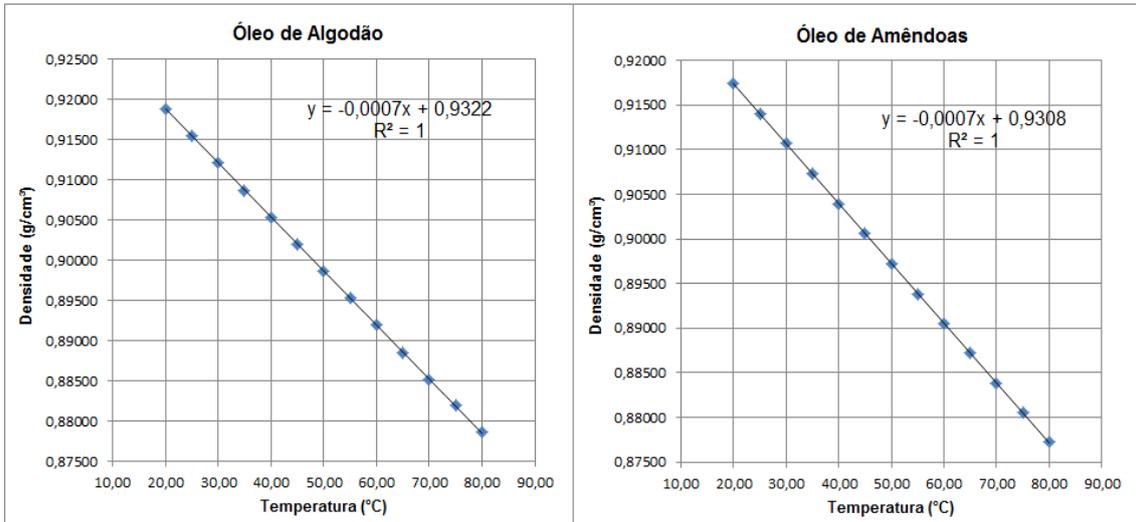
$$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right) = a T(^{\circ}C) + b \quad (121)$$

A tabela 4.13 apresenta os resultados obtidos para os coeficientes a e b das retas que descrevem o comportamento da densidade dos óleos vegetais com a temperatura.

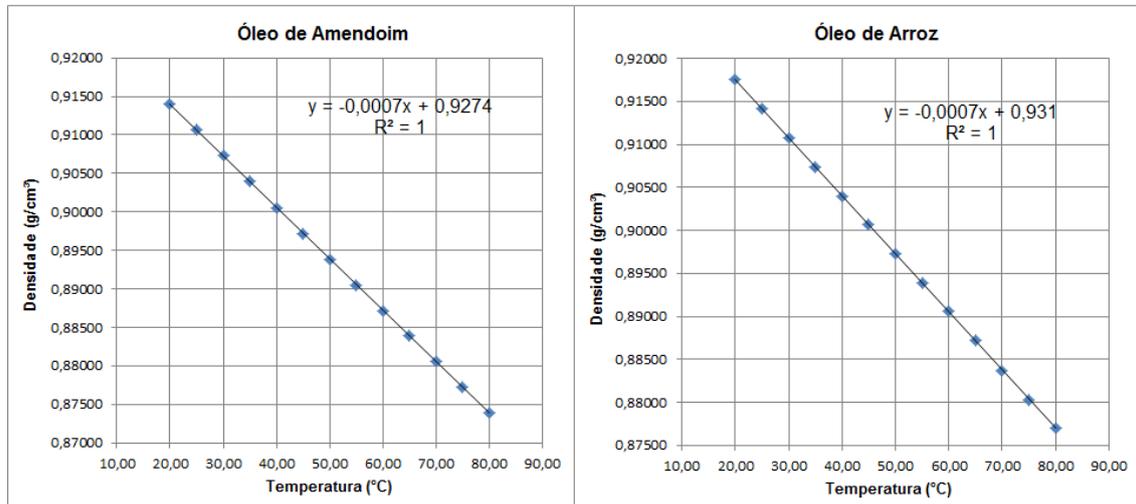
Tabela 4.13: Parâmetros a e b obtidos por Regressão Linear da densidade *versus* temperatura.

Óleo Vegetal	a (g/cm ³ °C)	b (g/cm ³)	R ²
Algodão	-0,0007	0,9322	1,0000
Amêndoas	-0,0007	0,9308	1,0000
Amendoim	-0,0007	0,9274	1,0000
Arroz	-0,0007	0,9310	1,0000
Babaçu	-0,0007	0,9339	1,0000
Canola	-0,0007	0,9299	1,0000
Coco	-0,0007	0,9366	1,0000
Dendê	-0,0007	0,9259	1,0000
Girassol	-0,0007	0,9317	1,0000
Linhaça	-0,0007	0,9412	1,0000
Mamona	-0,0007	0,9701	1,0000
Milho	-0,0007	0,9311	1,0000
Oliva	-0,0007	0,9255	1,0000
Pinhão Manso	-0,0007	0,9311	1,0000
Soja	-0,0007	0,9332	1,0000

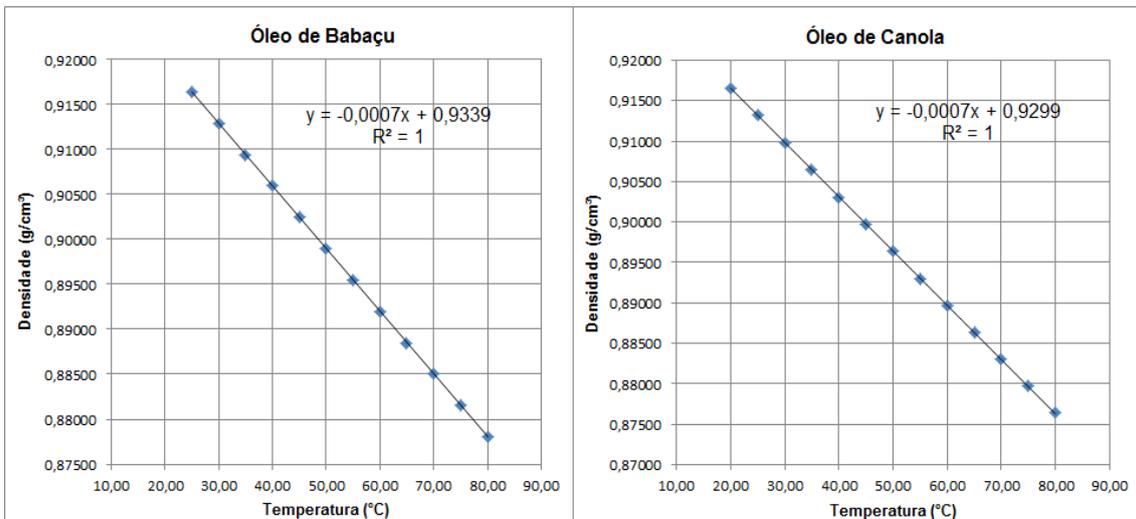
De acordo com a tabela 4.13, o coeficiente angular de todas as retas é o mesmo: - 0,0007 g/cm³, ou seja, com o aumento da temperatura, os valores das densidades dos óleos decrescem a uma mesma taxa. Embora a densidade do óleo a uma determinada temperatura dependa da natureza do óleo, a variação da densidade com a temperatura não depende. As figuras 4.1 a 4.15 ilustram o comportamento da densidade de cada óleo com a temperatura.



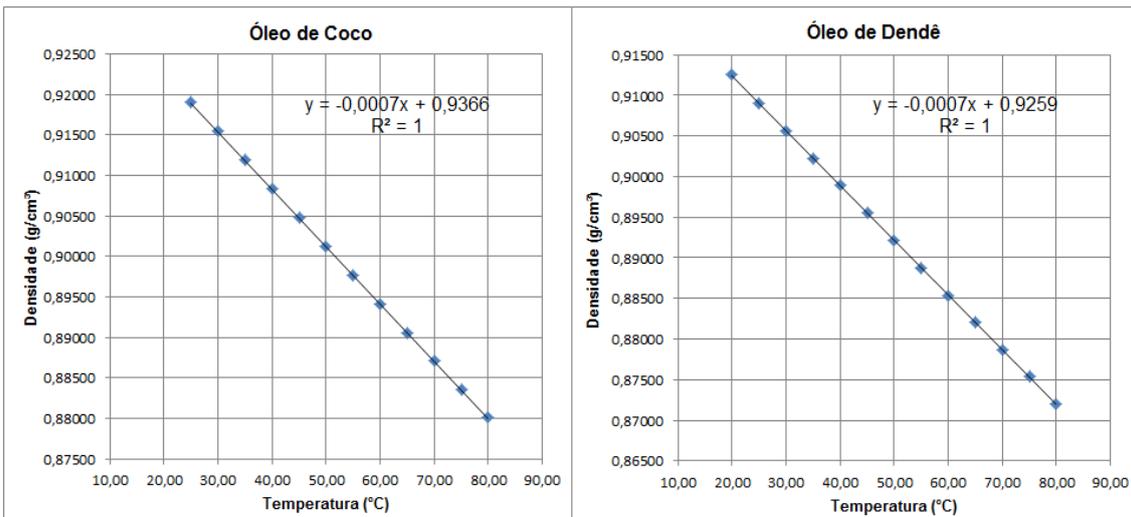
Figuras 4.1 e 4.2: Dados experimentais e ajuste linear dos valores de densidade do óleo de Algodão e do óleo de Amêndoas, respectivamente, para a faixa de temperatura 20 – 80°C.



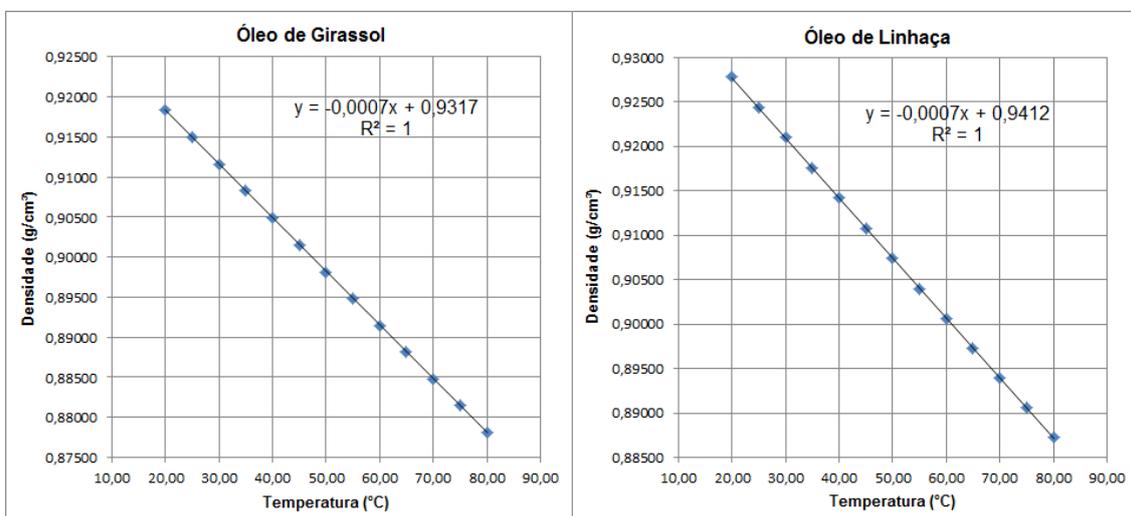
Figuras 4.3 e 4.4: Dados experimentais e ajuste linear dos valores de densidade do óleo de Amendoim e do óleo de Arroz, respectivamente, para a faixa de temperatura 20 – 80°C.



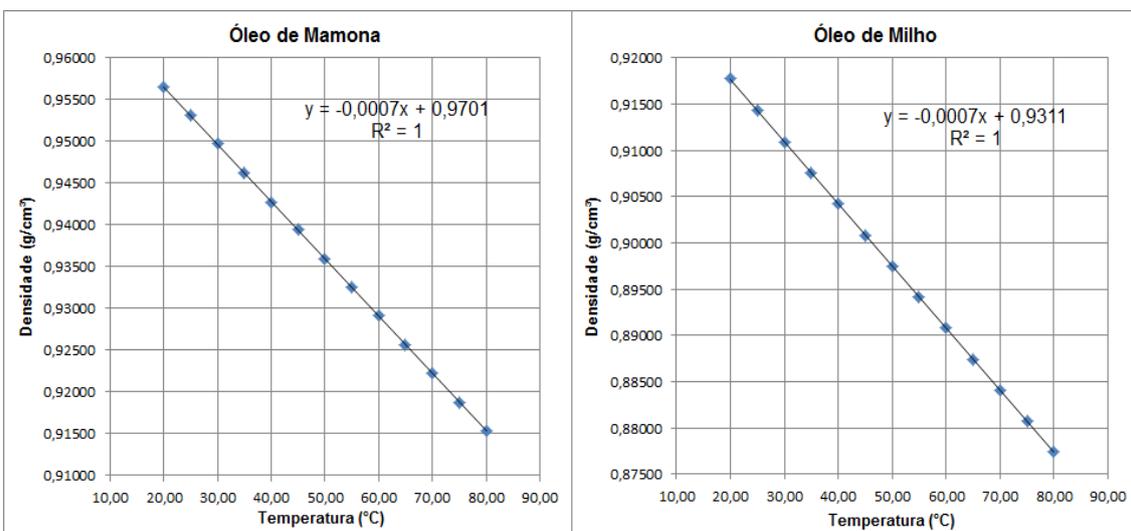
Figuras 4.5 e 4.6: Dados experimentais e ajuste linear dos valores de densidade do óleo de Babaçu e do óleo de Canola, respectivamente, para a faixa de temperatura 20 – 80°C.



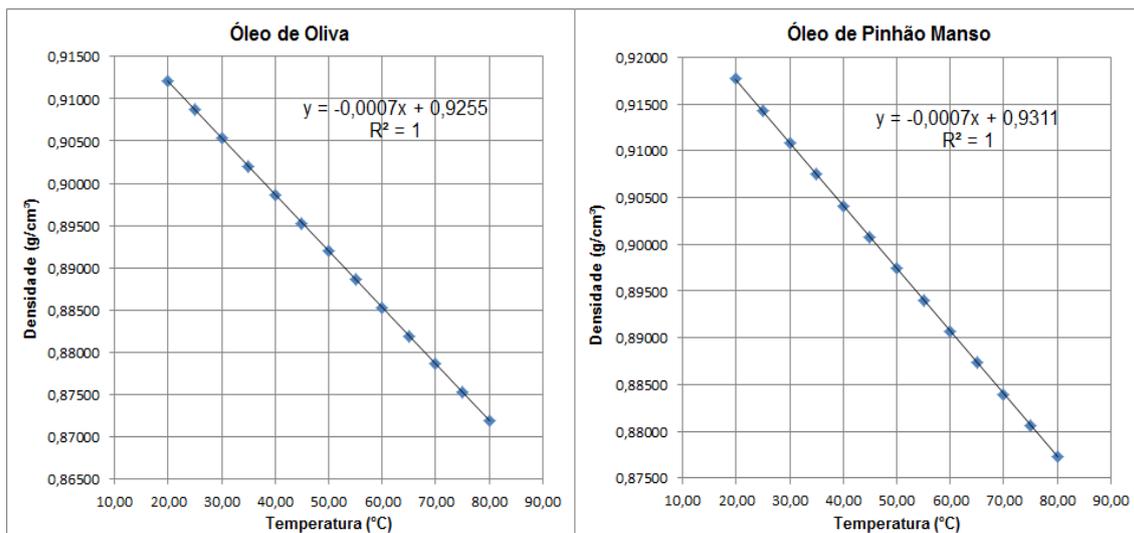
Figuras 4.7 e 4.8: Dados experimentais e ajuste linear dos valores de densidade do óleo de Coco e do óleo de Dendê, respectivamente, para a faixa de temperatura 20 – 80°C.



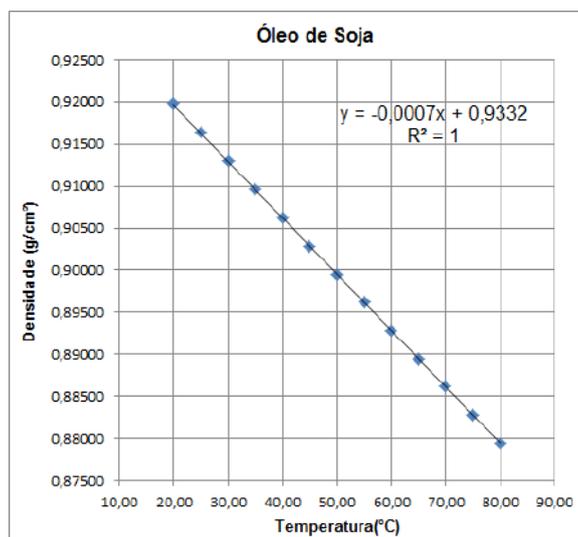
Figuras 4.9 e 4.10: Dados experimentais e ajuste linear dos valores de densidade do óleo de Girassol e do óleo de Linhaça, respectivamente, para a faixa de temperatura 20 – 80°C.



Figuras 4.11 e 4.12: Dados experimentais e ajuste linear dos valores de densidade do óleo de Mamoma e do óleo de Milho, respectivamente, para a faixa de temperatura 20 – 80°C.



Figuras 4.13 e 4.14: Dados experimentais e ajuste linear dos valores de densidade do óleo de Oliva e do óleo de Pinhão Manso, respectivamente, para a faixa de temperatura 20 – 80°C.



Figuras 4.15: Dados experimentais e ajuste linear dos valores de densidade do óleo de Soja para a faixa de temperatura 20 – 80°C.

4.2.2 – Equação de Rackett Modificada

A Equação de Rackett original é dada por:

$$V_l = V_c Z_c^{(1-T_r)^{2/7}} \quad (122)$$

V_l : Volume Molar Líquido;

V_c : Volume crítico;

Z_c : Parâmetro de Rackett, único para cada molécula;

T_r : Temperatura reduzida = T / T_c .

A Equação de Rackett Modificada foi proposta por Spencer e Danner (1978), e assume a seguinte forma:

$$V_l = \left(\frac{R T_c}{P_c} \right) Z_{Ra}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (123)$$

V_l : Volume Molar Líquido;

R : Constante universal dos gases ideais;

T_c : Temperatura crítica;

P_c : Pressão crítica;

Z_{Ra} : Parâmetro de Rackett modificado, único para cada molécula;

T_r : Temperatura reduzida = T / T_c .

Primeiramente, é necessário descobrir o parâmetro de Rackett para cada ácido graxo. Um jeito simples de descobrir é resolver a equação de Rackett modificada para um dado valor de Volume Molar Líquido em uma determinada temperatura.

A equação fica:

$$Z_{Ra} = \left(\frac{V_l P_c}{R T_c} \right)^{1/[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (124)$$

A temperatura escolhida como referência é 25°C, pois existe o modelo de contribuição de grupo proposto por Constantinou-Gani que estima o volume molar de líquidos a 25°C. Por isso, a temperatura crítica e a pressão crítica também foram estimadas pela contribuição de grupo de Constantinou-Gani.

A tabela a seguir resume os valores de V_l , P_c , T_c estimados por Constantinou-Gani para os ácidos graxos e o valor de Z_{Ra} encontrado.

Tabela 4.14: Valores de V_i , P_c , T_c estimados por Constantinou-Gani e os valores de Z_{Ra} calculados para os ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais.

Ácido	VI	Pc	Tc	Z Ra
C 8:0	155,97	27,7365	567,5292	0,266761
C 10:0	188,79	22,8306	615,6513	0,258224
C 12:0	221,61	19,1766	653,6350	0,250368
C 14:0	254,43	16,3822	685,0176	0,243205
C 16:0	287,25	14,1975	711,7573	0,236709
C 16:1	281,35	14,5015	713,1229	0,236581
C17:0	303,66	13,2798	723,7792	0,233696
C 17:1	297,76	13,5516	725,0574	0,233610
C 18:0	320,07	12,4572	735,0526	0,230833
C 18:0-2OH	314,84	12,6926	802,3383	0,222960
C 18:1	314,17	12,7012	736,2539	0,230779
C 18:1-OH	309,46	13,3775	758,0979	0,232587
C 18:2	308,27	12,9533	737,4473	0,230714
C 18:3	302,37	13,2139	738,6329	0,230637
C 20:0	352,89	11,0485	755,6903	0,225528
C 20:1	346,99	11,2472	756,7626	0,225515
C 20:2	341,09	11,4522	757,8287	0,225496
C 22:0	385,71	9,8921	774,2152	0,220741
C 22:1	379,81	10,0562	775,1836	0,220750
C 22:2	373,91	10,2250	776,1468	0,220756
C 24:0	418,53	8,9313	791,0201	0,216423
C 24:1	412,63	9,0683	791,9029	0,216442

Para misturas, os termos da equação são dados pela média ponderada das propriedades de cada ácido graxo:

$$V_{l\ mist} = R \left(\sum \frac{x_i T_{c_i}}{P_{c_i}} \right) \left(\sum x_i Z_{Ra_i} \right)^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (125)$$

$$T_r = \frac{T}{T_{c\ mist}} \quad (126)$$

A regra de mistura escolhida para a temperatura crítica de mistura (ou seja, a temperatura crítica do óleo vegetal) foi a de Mo-Gubbins.

$$T_{cm} = \frac{\sum_1^n \sum_1^n x_i x_j \cdot \left[\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}} \right)^{1/3} \right]^3 \cdot [T_{ci} T_{cj}]^{1/2}}{\sum_1^n \sum_1^n x_i x_j \cdot \left[\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}} \right)^{1/3} \right]^3} \quad (127)$$

Como:

$$\rho_{mist} = \frac{\sum x_i MM_i}{V_{lmist}} \quad (128)$$

A equação fica:

$$\rho_{mist} = \frac{\sum x_i MM_i}{R \left(\sum \frac{x_i T_{ci}}{P_{ci}} \right) \left(\sum x_i Z_{Ra_i} \right)^{[1+(1-T_r)^{2/7}]}} \quad (129)$$

Para óleos vegetais, que são basicamente uma mistura de triglicerídeos, é necessário inserir um fator de correção F_c devido à forma de triglicerídeos:

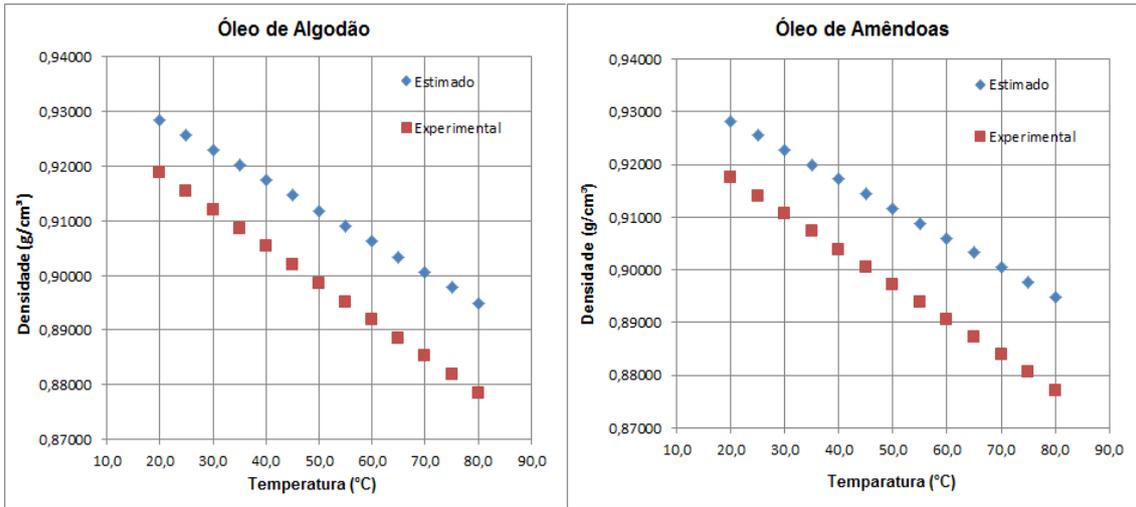
$$\rho_{mist} = \frac{\sum x_i MM_i}{R \left(\sum \frac{x_i T_{ci}}{P_{ci}} \right) \left(\sum x_i Z_{Ra_i} \right)^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} + F_c} \quad (130)$$

$$F_c = 0,0236 + k |875 - MM_{\acute{o}leo}| \quad (131)$$

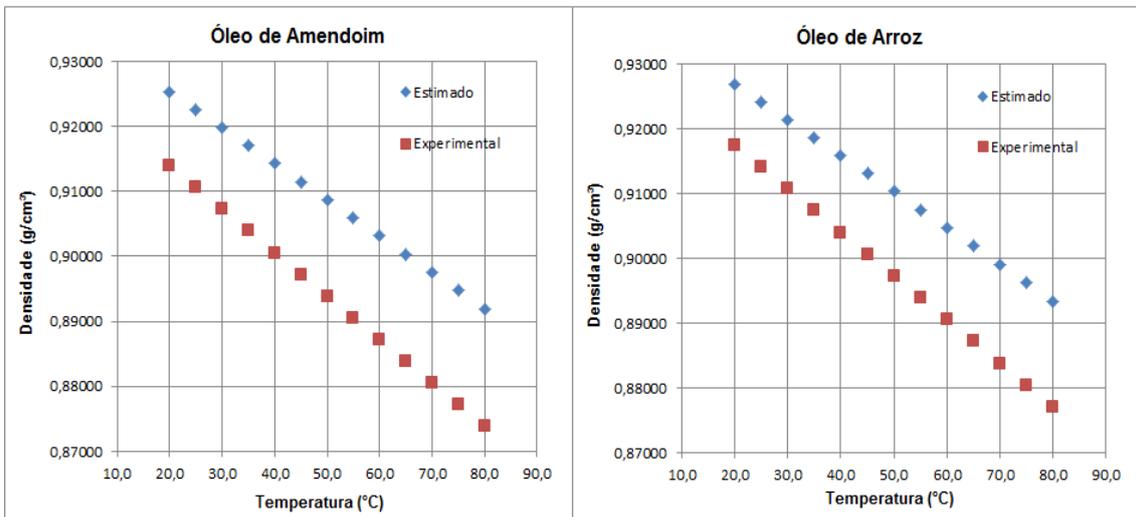
$$MM_{\acute{o}leo} = 3 \sum x_i MM_i + 38,0488 \quad (132)$$

A constante k é igual a 0,000082 para óleos cujas massas molares são maiores que 875 g/mol e é igual a 0,000098 para óleos cujas massas molares são menores que 875 g/mol.

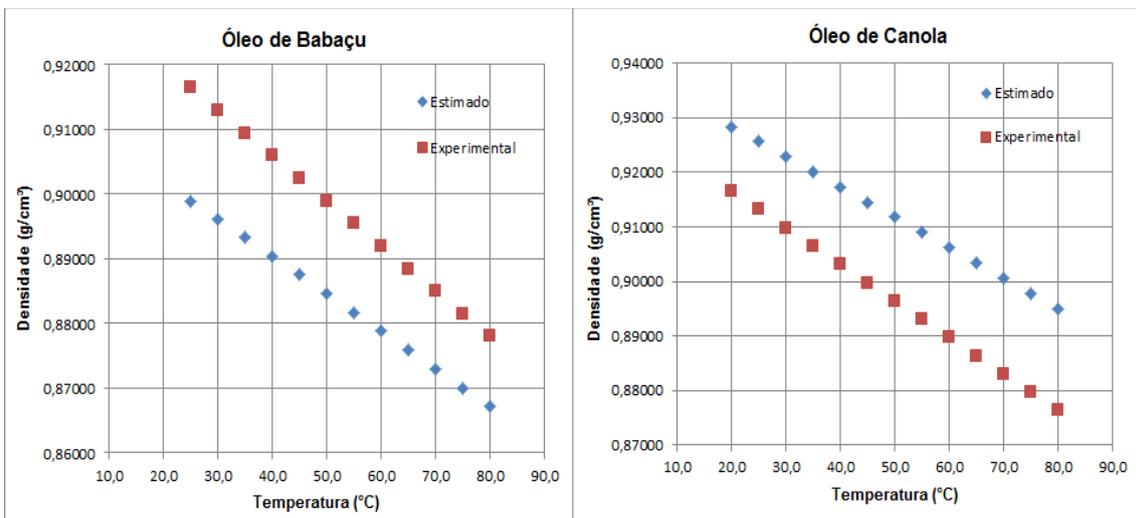
Os gráficos a seguir ilustram a comparação entre os valores de densidade dos óleos medidos experimentalmente e os valores estimados pelo modelo de Rackett Modificado.



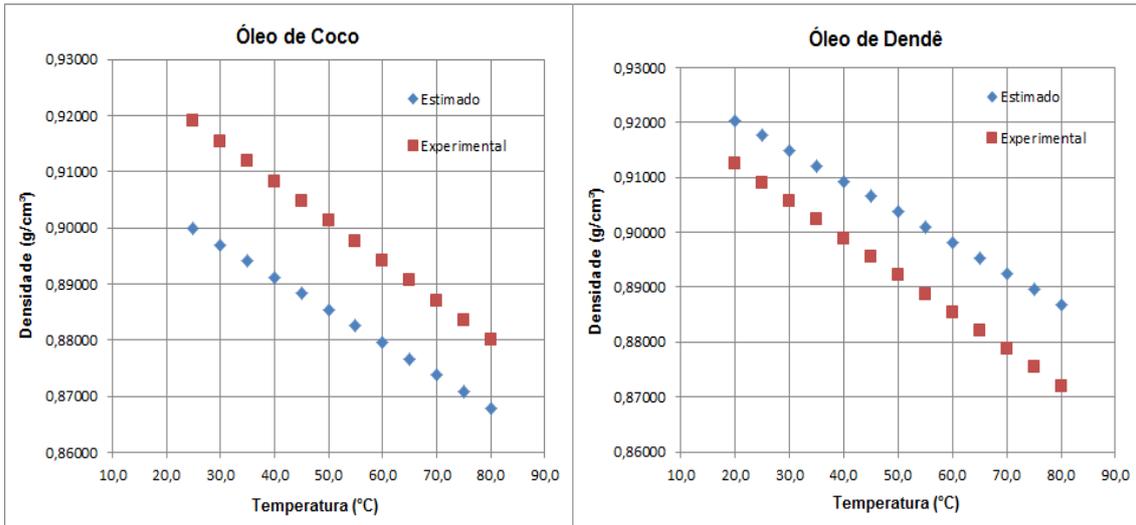
Figuras 4.16 e 4.17: Valores experimentais de densidade e os valores estimados pela Equação de Rackett Modificada para os óleos de Algodão e Amêndoas, na faixa 20 – 80°C.



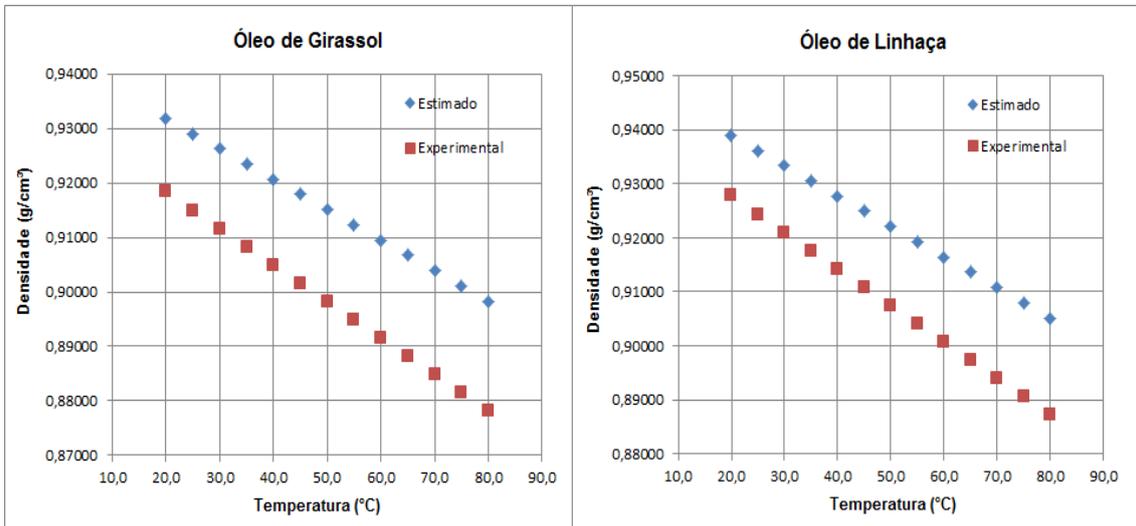
Figuras 4.18 e 4.19: Valores experimentais de densidade e os valores estimados pela Equação de Rackett Modificada para os óleos de Amendoim e Arroz, na faixa 20 – 80°C.



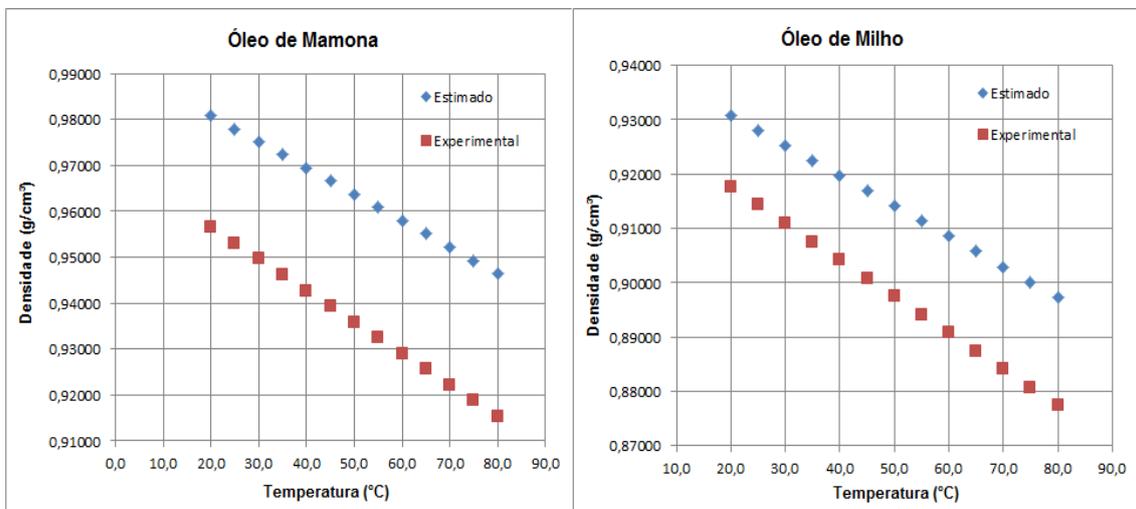
Figuras 4.20 e 4.21: Valores experimentais de densidade e os valores estimados pela Equação de Rackett Modificada para os óleos de Babaçu e Canola, na faixa 20 – 80°C.



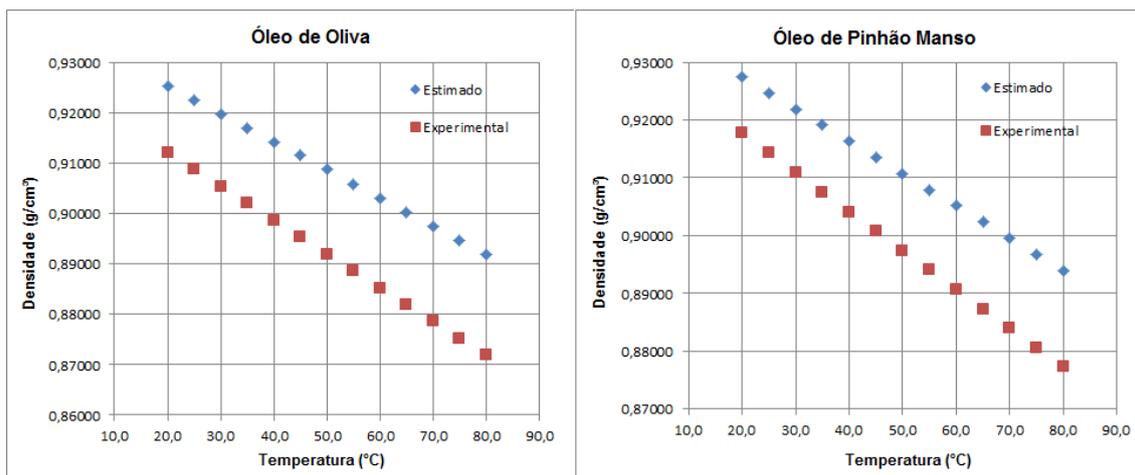
Figuras 4.22 e 4.23: Valores experimentais de densidade e os valores estimados pela Equação de Rackett Modificada para os óleos de Coco e Dendê, na faixa 20 – 80°C.



Figuras 4.24 e 4.25: Valores experimentais de densidade e os valores estimados pela Equação de Rackett Modificada para os óleos de Girassol e Linhaça, na faixa 20 – 80°C.



Figuras 4.26 e 4.27: Valores experimentais de densidade e os valores estimados pela Equação de Rackett Modificada para os óleos de Mamona e Milho, na faixa 20 – 80°C.



Figuras 4.28 e 4.29: Valores experimentais de densidade e os valores estimados pela Equação de Rackett Modificada para os óleos de Oliva e Pinhão Manso, na faixa 20 – 80°C.

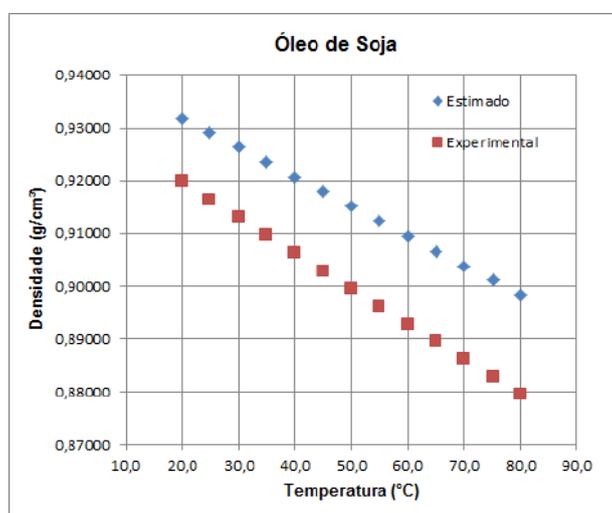


Figura 4.30: Valores experimentais de densidade e os valores estimados pela Equação de Rackett Modificada para o óleo de Soja, na faixa 20 – 80°C.

A tabela 4.15 apresenta os erros percentuais do modelo.

Tabela 4.15: Erros percentuais da Equação de Rackett modificada para os quinze óleos vegetais.

Erro Percentual do Modelo Rackett Modificado								
T (°C)	Algodão	Amêndoas	Amendoim	Arroz	Babaçu	Canola	Coco	Dendê
20,0	1,06	1,18	1,23	1,03		1,28		0,86
25,0	1,13	1,25	1,30	1,10	1,91	1,36	2,09	0,94
30,0	1,20	1,33	1,38	1,17	1,84	1,43	2,02	1,01
35,0	1,27	1,40	1,45	1,24	1,78	1,50	1,95	1,09
40,0	1,34	1,47	1,52	1,31	1,71	1,57	1,88	1,16
45,0	1,41	1,54	1,59	1,38	1,65	1,64	1,81	1,23
50,0	1,48	1,61	1,66	1,44	1,59	1,71	1,75	1,30
55,0	1,55	1,68	1,73	1,52	1,53	1,78	1,69	1,37
60,0	1,61	1,74	1,80	1,58	1,47	1,85	1,63	1,44
65,0	1,68	1,81	1,87	1,65	1,41	1,92	1,57	1,51
70,0	1,74	1,87	1,93	1,74	1,35	1,98	1,51	1,57
75,0	1,80	1,94	2,00	1,81	1,30	2,04	1,45	1,64
80,0	1,86	2,00	2,06	1,86	1,25	2,11	1,40	1,70
Média	1,47	1,60	1,66	1,45	1,56	1,71	1,73	1,29

Tabela 4.15: Continuação.

Erro Percentual do Modelo Rackett Modificado							
T (°C)	Girassol	Linhaça	Mamona	Milho	Oliva	Pinhão	Soja
20,0	1,46	1,19	2,54	1,43	1,44	1,05	1,31
25,0	1,54	1,27	2,62	1,51	1,51	1,13	1,38
30,0	1,61	1,34	2,69	1,58	1,59	1,21	1,46
35,0	1,68	1,41	2,76	1,65	1,66	1,28	1,53
40,0	1,75	1,48	2,84	1,73	1,74	1,35	1,60
45,0	1,82	1,55	2,90	1,80	1,81	1,42	1,67
50,0	1,89	1,62	2,97	1,87	1,88	1,49	1,74
55,0	1,96	1,69	3,04	1,93	1,95	1,56	1,80
60,0	2,03	1,75	3,11	2,00	2,02	1,63	1,87
65,0	2,09	1,82	3,18	2,07	2,09	1,69	1,94
70,0	2,16	1,88	3,25	2,13	2,15	1,76	2,00
75,0	2,22	1,94	3,32	2,20	2,22	1,82	2,06
80,0	2,28	2,01	3,39	2,26	2,28	1,88	2,13
Média	1,88	1,61	2,97	1,86	1,87	1,48	1,73

O modelo Rackett modificado estima muito bem o comportamento da densidade dos óleos vegetais com a temperatura, oferecendo um erro percentual médio de 1,72%.

Esse resultado comprova que é válido utilizar a contribuição de grupo Constantinou-Gani para estimar o parâmetro de Rackett.

4.3 – Modelos Teóricos para a Estimativa da Viscosidade

4.3.1 – Equação de Vogel (1921)

A equação de Vogel é uma adaptação da Equação de Andrade:

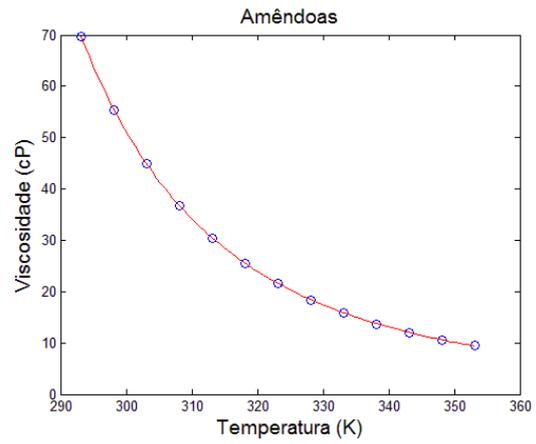
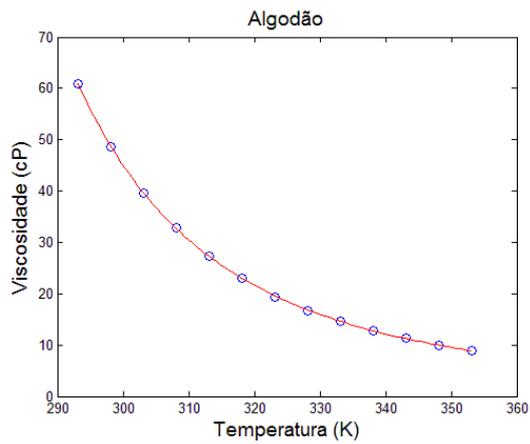
$$\ln \mu = A + \frac{B}{(T + C)} \quad (133)$$

Este modelo é bastante eficaz, pois os parâmetros A, B e C são ajustáveis para cada espécie, de forma a se adaptar com os resultados experimentais. A tabela 4.14 a seguir apresenta as constantes A, B e C obtidas no Matlab para os quinze óleos vegetais estudados.

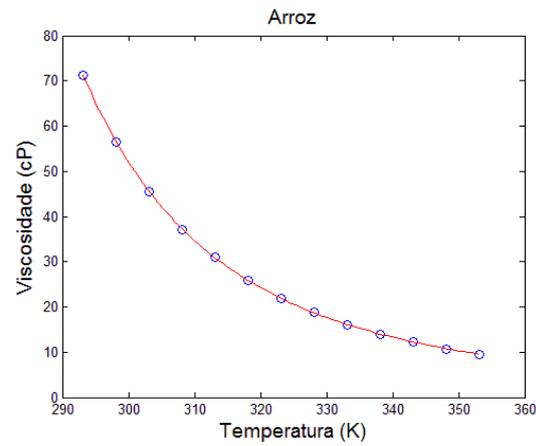
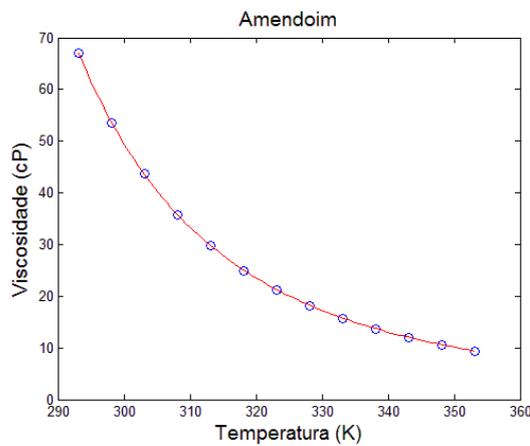
Tabela 4.16: Constantes A, B e C da Equação de Vogel para os óleos vegetais.

Óleos Vegetais	Constantes do Modelo Vogel		
	A	B	C
Algodão	-2,2732	885,76	-154,3533
Amêndoas	-2,7105	1027,5	-145,3982
Amendoim	-2,5004	971,79	-148,2408
Arroz	-2,3763	919,58	-154,7260
Babaçu	-1,8832	665,35	-181,3678
Canola	-2,6100	991,63	-145,9271
Coco	-3,4424	1130,3	-139,7776
Dendê	-2,8408	1061,0	-144,3887
Girassol	-2,7480	1038,3	-139,4989
Linhaça	-2,1833	851,55	-150,2857
Mamona	-4,2817	1465,2	-156,7901
Milho	-2,4431	931,91	-150,5627
Oliva	-3,1804	1183,5	-133,8105
Pinhão Manso	-2,6010	984,92	-146,8577
Soja	-2,3433	894,95	-151,9466

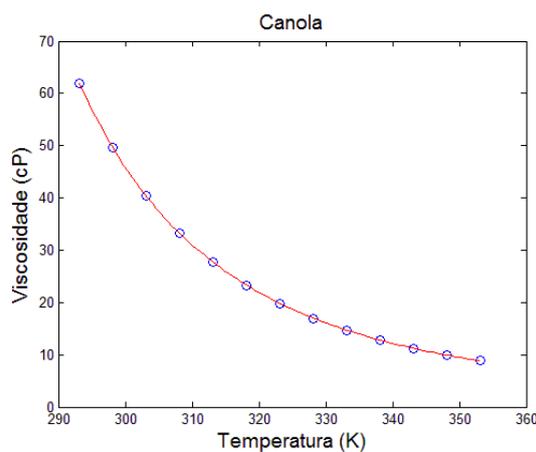
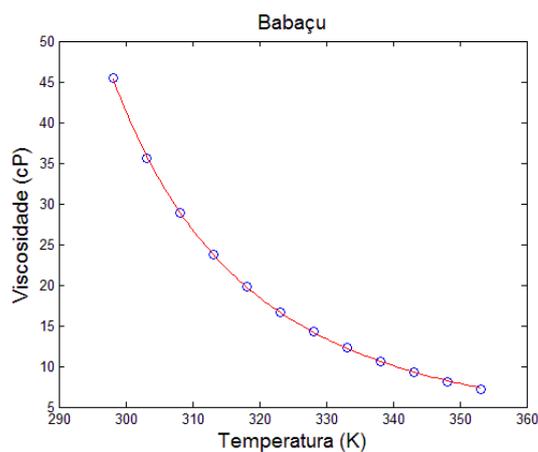
As Figuras 4.16 a 4.30 apresentam os gráficos gerados pelo Matlab, comparando os valores experimentais da viscosidade para os quinze óleos vegetais e a curva do modelo de Vogel ajustada para os óleos.



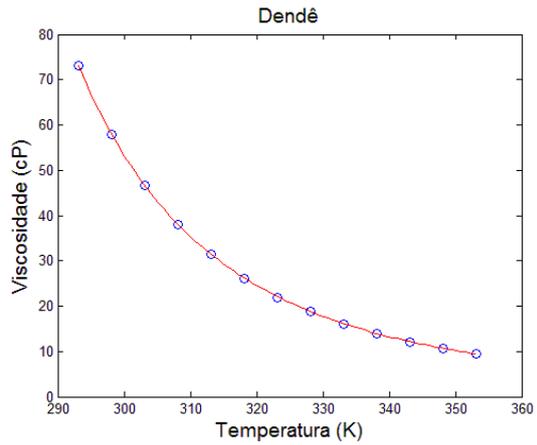
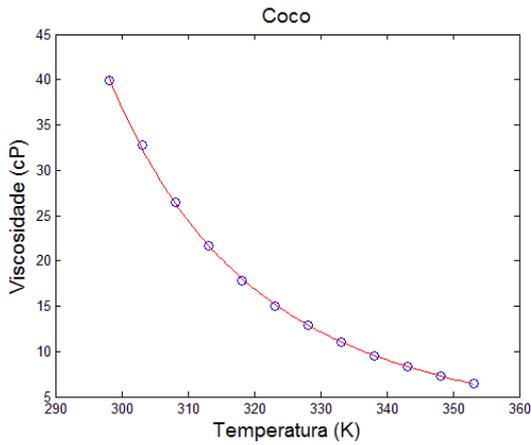
Figuras 4.31 e 4.32: Valores experimentais da viscosidade e a curva gerada pelo Modelo de Vogel para o óleo de Algodão e o óleo de Amêndoas, respectivamente.



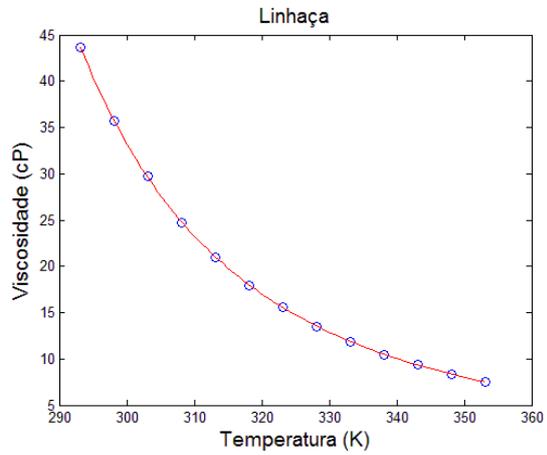
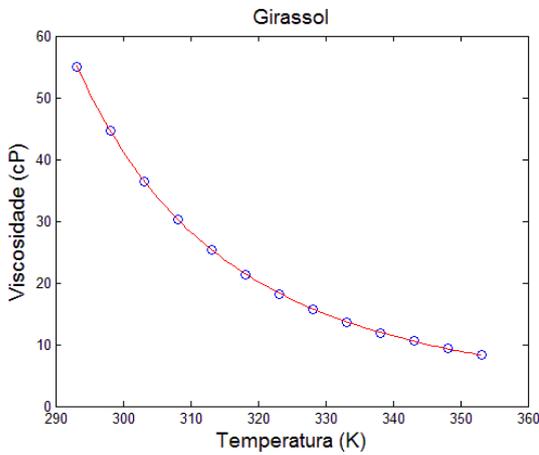
Figuras 4.33 e 4.34: Valores experimentais da viscosidade e a curva do Modelo Vogel para o óleo de Amendoim e o óleo de Arroz, respectivamente.



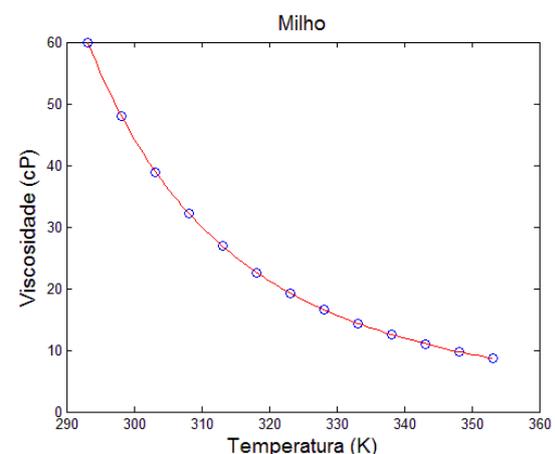
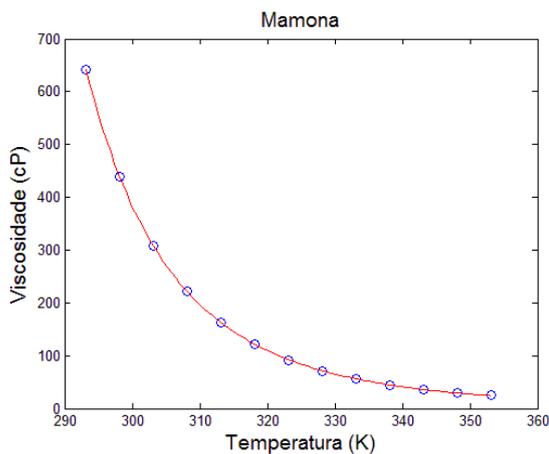
Figuras 4.35 e 4.36: Valores experimentais da viscosidade e a curva do Modelo Vogel para o óleo de Babaçu e o óleo de Canola, respectivamente.



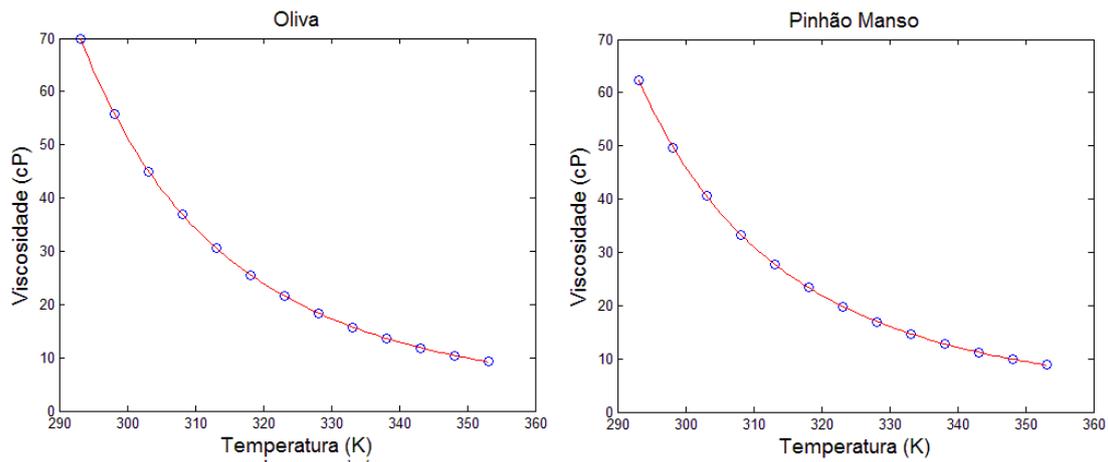
Figuras 4.37 e 4.38: Valores experimentais da viscosidade e a curva do Modelo Vogel para o óleo de Coco e o óleo de Dendê, respectivamente.



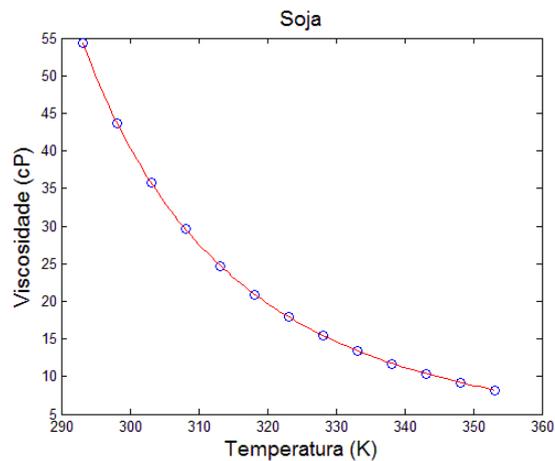
Figuras 4.39 e 4.40: Valores experimentais da viscosidade e a curva do Modelo Vogel para o óleo de Girassol e o óleo de Linhaça, respectivamente.



Figuras 4.41 e 4.42: Valores experimentais da viscosidade e a curva do Modelo Vogel para o óleo de Mamona e o óleo de Milho, respectivamente.



Figuras 4.43 e 4.44: Valores experimentais da viscosidade e a curva do Modelo Vogel para o óleo de Oliva e o óleo de Pinhão Manso, respectivamente.



Figuras 4.45: Valores experimentais da viscosidade e a curva do Modelo Vogel para o óleo de Soja.

Como pode ser observado, o modelo Vogel consegue definir bem o comportamento da viscosidade com a temperatura. Entretanto, este modelo é completamente baseado em dados experimentais. Não se trata de um modelo capaz de prever o comportamento da viscosidade da substância baseado em suas propriedades físicas.

4.3.2 - Regra de Mistura Grunberg-Nissan (1949) para o cálculo da viscosidade de mistura

A equação Grunberg-Nissan, validada por Reid et al. (2001) é dada por:

$$\ln \mu_{mix} = \sum_i^n x_i \ln \mu_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j G_{ij} \quad (134)$$

em que:

μ_{mix} : Viscosidade do óleo;

x_i e x_j : Fração molar do triglicerídeo i e j no óleo vegetal;

μ_i : Viscosidade do triglicerídeo i ;

G_{ij} : Parâmetro de Interação entre os triglicerídeos.

O parâmetro de interação G_{ij} , que pode ser estimado pela contribuição de grupo proposta por Isdale (1985), será desprezado neste trabalho, uma vez que contribuições de grupo superestimam os valores para triglicerídeo.

Portanto, a equação simplificada de Grunberg-Nissan é:

$$\ln \mu_{mix} = \sum_i^n x_i \ln \mu_i \quad (135)$$

Para usar essa regra de mistura, são necessários os valores de viscosidade dinâmica para os triglicerídeos puros.

Goodrum e Eiteman (1996) obtiveram experimentalmente os valores das constantes A , B e C do modelo Vogel para a viscosidade dinâmica para a Tricaprilina (C 8:0) e para a Tricaprina (C10:0), com as constantes ajustadas para a temperatura na escala Celsius. Azian et al. (2001) obtiveram experimentalmente os valores das constantes A , B e C da Equação de Andrade Modificada para a viscosidade cinemática para seis triglicerídeos puros: Trilaurina (C12:0), Trimiristina (C14:0), Tripalmitina (16:0), Triestearina (18:0), Trioleina (C18:1) e Trilinoleina (C18:2). Ceriani et al. (2007) obtiveram os valores experimentais de viscosidade cinemática para a Trilinolenina (C 18:3). A tabela 4.15 apresenta os valores das constantes A , B e C do modelo Vogel para a viscosidade dinâmica para a Tricaprilina (C 8:0) e para a Tricaprina (C10:0) obtidos por Goodrum e Eiteman (1996), com as constantes modificadas para se ajustarem com a temperatura na escala Kelvin.

Tabela 4.17: Constantes A, B e C do modelo Vogel para a Tricapilina (C 8:0) e para a Tricaprina (C 10:0), reajustadas para a temperatura na escala Kelvin.

Triglicerídeo	A	B (K)	C (K)
Tricapilina C 8:0	-3,1862	1033,2	-129,963
Tricaprina C 10:0	-2,8490	954,99	-145,218

A equação modificada de Andrade - Azian et al. (2001) - é dada pela seguinte relação:

$$\ln \nu = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \quad (136)$$

A tabela 4.46 apresenta os valores das constantes da equação modificada A, B e C para os seis triglicerídeos puros, medidos experimentalmente, no trabalho de Azian et al.

Tabela 4.18: Constantes A, B e C da Equação de Andrade Modificada para seis triglicerídeos simples e puros. Fonte: Azian et al. (2001).

Triglicerídeo	A	B (K)	C (K ²)	Faixa de Temperatura (°C)
Trilaurina C12:0	1,57	-2425,24	928573,57	50 - 170
Trimiristina C14:0	0,84	-1858,44	853674,42	60 - 150
Tripalmitina C16:0	0,27	-1354,46	775552,72	80 - 150
Triestearina C18:0	-0,99	-89,44	504190,29	80 - 150
Trioleína C18:1	-1,58	-2204,80	893707,14	20 - 100
Trilinoleína C18:2	-9,44	4740,04	-242201,06	30 - 100

Usando a equação de Andrade modificada por Azian et al. (2001) na faixa de temperatura utilizada no laboratório e extrapolando a faixa de aplicabilidade da equação, encontram-se os seguintes valores estimados para a viscosidade cinemática (em cSt) para os triglicerídeos puros:

Tabela 4.19: Valores de viscosidade cinemática para os triglicerídeos puros na faixa 20 – 80°C.

Temperatura		C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2
T (°C)	T (K)	v (cSt)					
20,0	293,15	60,48	84,28	107,16	96,73	86,36	49,95
25,0	298,15	48,50	67,36	85,77	79,99	69,32	41,83
30,0	303,15	39,41	54,53	69,49	66,77	56,36	35,18
35,0	308,15	32,42	44,67	56,94	56,23	46,38	29,71
40,0	313,15	26,96	36,99	47,16	47,75	38,59	25,20
45,0	318,15	22,67	30,95	39,44	40,86	32,44	21,45
50,0	323,15	19,24	26,15	33,29	35,21	27,53	18,34
55,0	328,15	16,49	22,29	28,35	30,56	23,58	15,73
60,0	333,15	14,25	19,17	24,34	26,69	20,37	13,54
65,0	338,15	12,41	16,61	21,05	23,45	17,74	11,70
70,0	343,15	10,89	14,50	18,34	20,72	15,56	10,14
75,0	348,15	9,63	12,74	16,09	18,41	13,74	8,82
80,0	353,15	8,57	11,27	14,20	16,44	12,22	7,69

A tabela 4.18 apresenta os valores experimentais de viscosidade cinemática obtidos por Ceriani et al. Para a Trilinilenina (C 18:3).

Tabela 4.20: Valores experimentais de viscosidade cinemática da trilinolenina na faixa 20 – 70°C, Ceriani et al. (2007).

Trilinolenina (C 18:3)	
T (°C)	v (cSt)
20,0	23,70
30,0	17,58
40,0	13,55
50,0	10,70
60,0	8,68
70,0	7,18

A viscosidade dinâmica é obtida pelo produto da viscosidade cinemática pela densidade mássica da substância:

$$\mu = \nu \cdot \rho \quad (137)$$

De acordo com o item 4.1.2.2, a densidade do triglicerídeo puro a 25°C pode ser obtida da seguinte maneira:

$$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{MM \left(\frac{g}{mol} \right)}{V_l \left(\frac{cm^3}{mol} \right)} \quad (138)$$

A tabela 4.21 apresenta os valores de densidade obtidos para os triglicerídeos usando a equação (129).

Tabela 4.21: Densidades para os triglicerídeos puros a 25°C.

Triglicerídeo	VM a 25°C	MM	ρ (g/cm ³) a 25°C
C12:0	680,54	639,02	0,93899
C14:0	779,00	723,18	0,92834
C16:0	877,46	807,35	0,92010
C18:0	975,92	891,51	0,91351
C18:1	958,22	885,46	0,92407
C18:2	940,52	879,41	0,93503
C18:3	922,82	873,37	0,94641

O pequeno erro percentual obtido para a estimativa do volume molar líquido de óleos vegetais mostrado na tabela 4.11 torna esta estimativa confiável. Além disso, a densidade para as demais temperaturas pode ser facilmente estimada, uma vez que o coeficiente angular da regressão linear é o mesmo independentemente do óleo vegetal: $-0,0007 \text{ g}/(\text{cm}^3 \text{ } ^\circ\text{C})$, e, desta forma, pode ser utilizado para os triglicerídeos puros. A tabela 4.20 apresenta as densidades encontradas para as demais temperaturas utilizando o coeficiente angular da regressão linear dos óleos vegetais para os seis triglicerídeos do estudo de Azian et al.

Tabela 4.22: Densidades dos triglicerídeos puros para a faixa de temperatura 20 – 80°C.

T (°C)	C12:0 ρ (g/cm ³)	C14:0 ρ (g/cm ³)	C16:0 ρ (g/cm ³)	C18:0 ρ (g/cm ³)	C18:1 ρ (g/cm ³)	C18:2 ρ (g/cm ³)
20,0	0,94235	0,93171	0,92345	0,91687	0,92743	0,93839
25,0	0,93899	0,92835	0,92009	0,91351	0,92407	0,93503
30,0	0,93563	0,92499	0,91673	0,91015	0,92071	0,93167
35,0	0,93227	0,92163	0,91337	0,90679	0,91735	0,92831
40,0	0,92891	0,91827	0,91001	0,90343	0,91399	0,92495
45,0	0,92555	0,91491	0,90665	0,90007	0,91063	0,92159
50,0	0,92219	0,91155	0,90329	0,89671	0,90727	0,91823
55,0	0,91883	0,90819	0,89993	0,89335	0,90391	0,91487
60,0	0,91547	0,90483	0,89657	0,88999	0,90055	0,91151
65,0	0,91211	0,90147	0,89321	0,88663	0,89719	0,90815
70,0	0,90875	0,89811	0,88985	0,88327	0,89383	0,90479
75,0	0,90539	0,89475	0,88649	0,87991	0,89047	0,90143
80,0	0,90203	0,89139	0,88313	0,87655	0,88711	0,89807

A tabela 4.21 apresenta os valores de densidade calculados para a trilinolenina na faixa de temperatura 20 – 70 °C.

Tabela 4.23: Densidade da a trilinolenina na faixa 20 – 70 °C.

Trilinolenina (C 18:3)	
T (°C)	ρ (g/cm³)
20,0	0,94977
30,0	0,94305
40,0	0,93633
50,0	0,92961
60,0	0,92289
70,0	0,91617

Com os valores de densidade e viscosidade cinemática calculados dos triglicerídeos puros, obtêm-se facilmente o valor da viscosidade dinâmica:

Tabela 4.24: Valores de viscosidade dinâmica para seis triglicerídeos puros na faixa 20 – 80°C.

T (°C)	C12:0 μ (cP)	C14:0 μ (cP)	C16:0 μ (cP)	C18:0 μ (cP)	C18:1 μ (cP)	C18:2 μ (cP)
20,0	56,99	78,53	98,96	88,68	80,09	46,87
25,0	45,54	62,54	78,91	73,07	64,06	39,11
30,0	36,87	50,44	63,70	60,77	51,89	32,78
35,0	30,22	41,17	52,01	50,99	42,54	27,58
40,0	25,05	33,97	42,91	43,13	35,27	23,31
45,0	20,98	28,32	35,76	36,77	29,54	19,77
50,0	17,75	23,84	30,07	31,58	24,98	16,84
55,0	15,15	20,25	25,51	27,30	21,32	14,39
60,0	13,04	17,34	21,82	23,75	18,35	12,34
65,0	11,32	14,97	18,80	20,79	15,91	10,62
70,0	9,90	13,02	16,32	18,30	13,91	9,17
75,0	8,72	11,40	14,26	16,20	12,24	7,95
80,0	7,73	10,05	12,54	14,41	10,84	6,91

Tabela 4.25: Valores de viscosidade dinâmica para a trilinolenina na faixa 20 – 70°C.

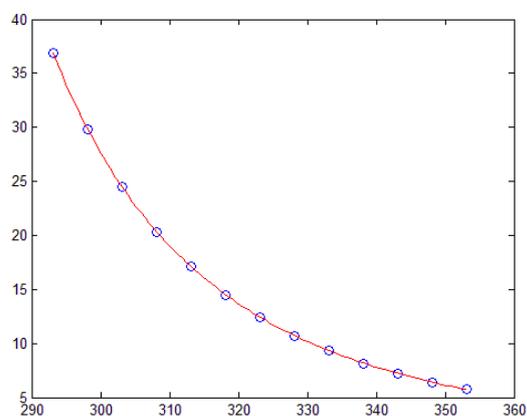
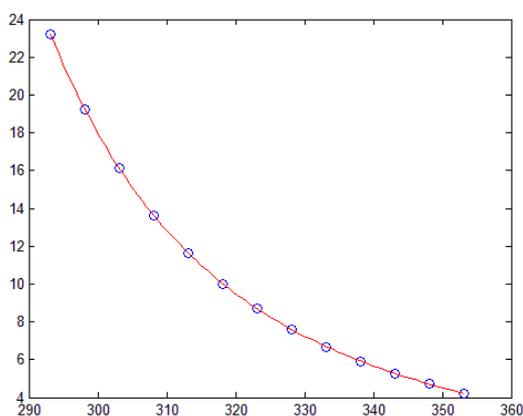
Trilinolenina (C 18:3)	
T (°C)	μ (cP)
20,0	22,51
30,0	16,58
40,0	12,69
50,0	9,95
60,0	8,01
70,0	6,58

Com os valores estimados da viscosidade dinâmica, foram obtidas no Matlab as constantes A, B e C da Equação de Vogel.

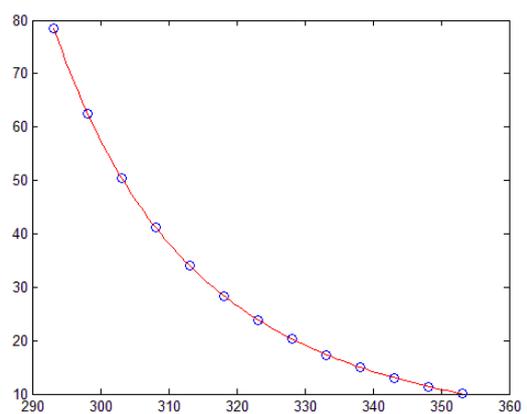
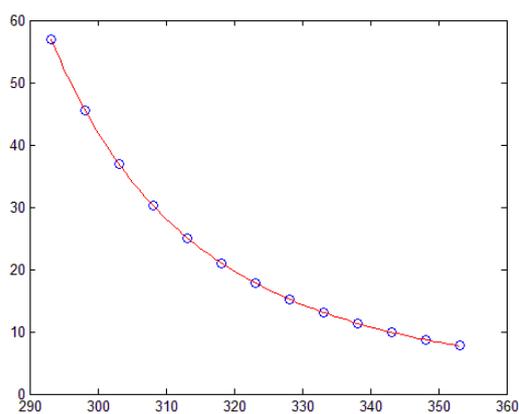
Tabela 4.26: Constantes A, B e C da Equação de Vogel modificada para os sete triglicérides puros.

Triglicérideo	A	B (K)	C (K)
Tricaprilina C 8:0	-3,1862	1033,2	-129,963
Tricaprina C 10:0	-2,8490	954,99	-145,218
Trilaurina C12:0	-3,0521	1082,6	-140,566
Trimiristina C14:0	-3,2369	1226,6	-131,770
Tripalmitina C16:0	-3,3019	1334,5	-124,158
Triestearina C18:0	-3,1378	1459,8	-101,648
Trioleina C18:1	-2,8167	1119,9	-137,616
Trilinoleina C18:2	-9,1383	4536,0	56,1147
Trilinoleina C18:3	-1,9975	807,19	-135,227

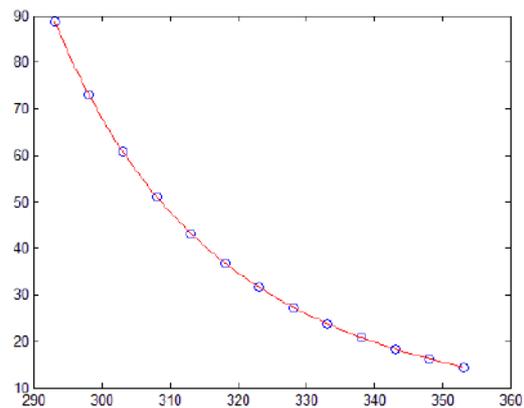
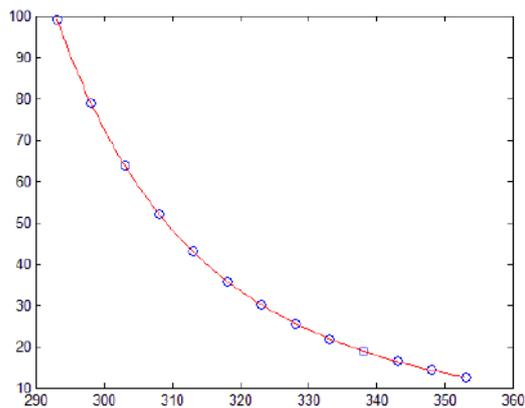
As figuras 4.46 a 4.54 mostram os ajustes da equação de Vogel para os nove triglicérides puros encontrados na literatura.



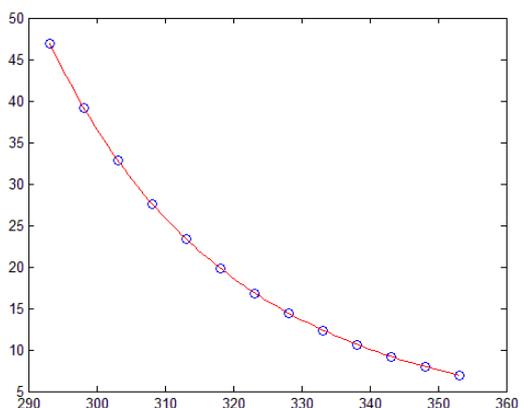
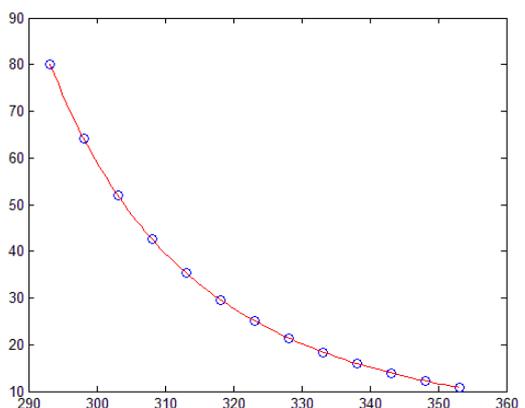
Figuras 4.46 e 4.47: Ajuste da Equação de Vogel para o comportamento da viscosidade dinâmica da tricaprulina (C 8:0) e da tricaprina (C10:0), respectivamente.



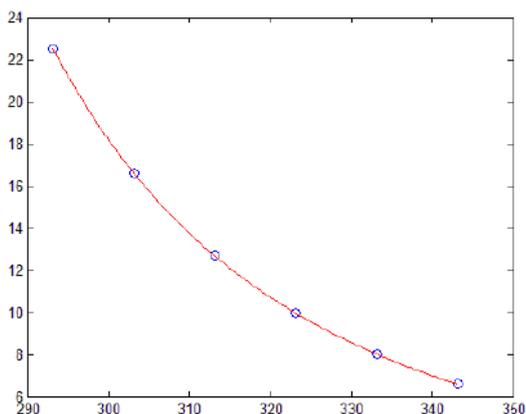
Figuras 4.48 e 4.49: Ajuste da Equação de Vogel para o comportamento da viscosidade dinâmica da trilaurina (C 12:0) e da trimiristina (C14:0), respectivamente.



Figuras 4.50 e 4.51: Ajuste da Equação de Vogel para o comportamento da viscosidade dinâmica da tripalmitina (C 16:0) e da triestearina (C18:0), respectivamente.



Figuras 4.52 e 4.53: Ajuste da Equação de Vogel para o comportamento da viscosidade dinâmica da tripalmitina (C 18:1) e da triestearina (C18:2), respectivamente.



Figuras 4.54: Ajuste da Equação de Vogel para o comportamento da viscosidade dinâmica da trilinolenina (C 18:3).

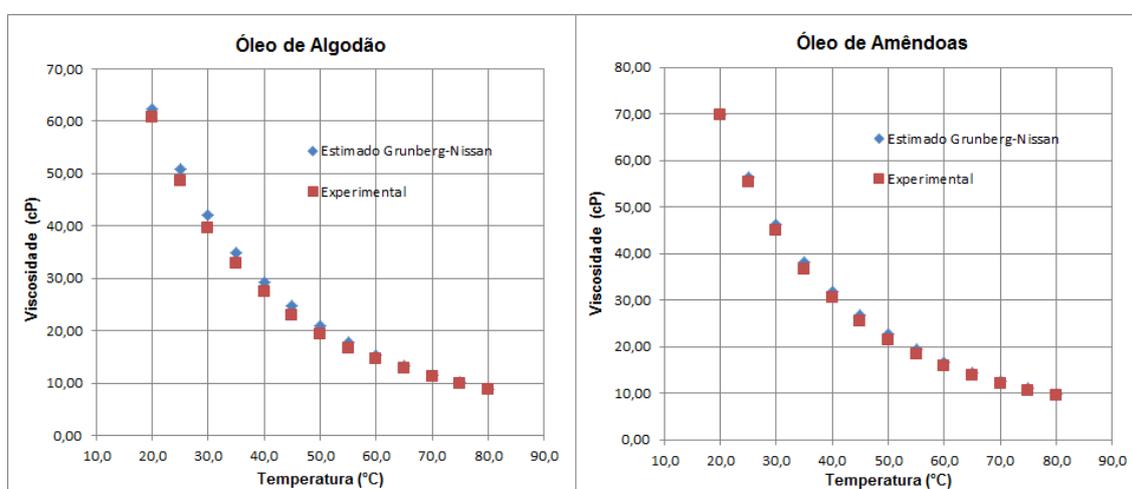
Como não foram encontradas na literatura informações sobre triglicerídeos de cadeias maiores que 18 carbonos, a composição dos óleos foi normalizada de

maneira a desprezar os triglicerídeos com cadeia maior que 18 carbonos, neste modelo. Entretanto, essa aproximação acarretará pequenos erros, uma vez que a fração molar dos triglicerídeos com cadeia maior que 18 carbonos é pequena. O óleo de mamona foi excluído deste modelo, porque é rico em ácido ricinoléico (aproximadamente 90% da composição), por não ter sido encontrada informações experimentais na literatura sobre este triglicerídeo derivado deste ácido.

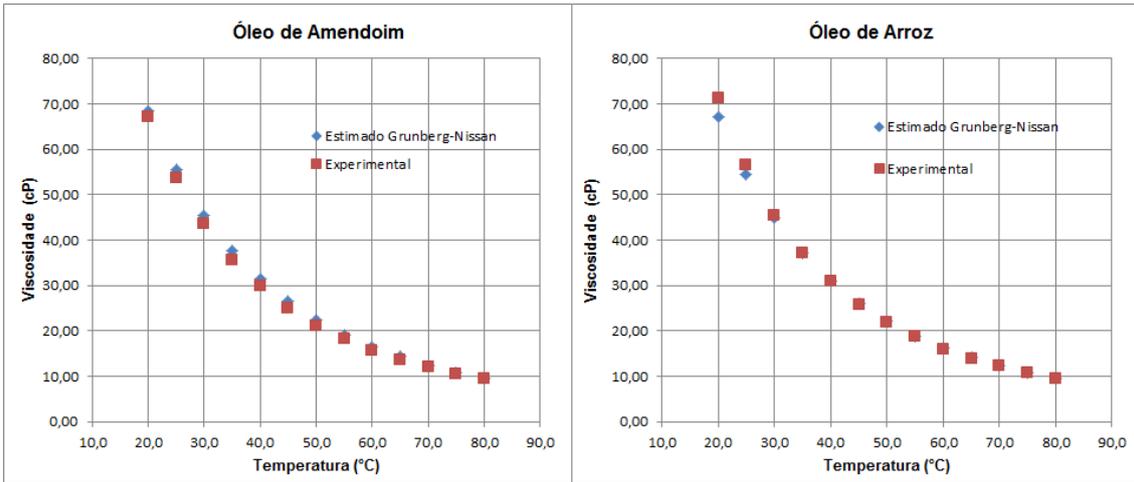
Tabela 4.27: Frações molares normalizadas dos óleos vegetais.

Óleo Vegetal	C 8:0	C 10:0	C 12:0	C 14:0	C 16:0	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3
Algodão	0,0000	0,0000	0,0000	0,0094	0,2385	0,0223	0,1645	0,5619	0,0033
Amêndoa	0,0000	0,0000	0,0000	0,0007	0,0809	0,0155	0,6082	0,2936	0,0010
Amendoim	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004	0,1110	0,0282	0,5224	0,3355	0,0025
Arroz	0,0000	0,0000	0,0000	0,0026	0,1876	0,0178	0,4082	0,3674	0,0164
Babaçu	0,0745	0,0748	0,4718	0,1599	0,0670	0,0302	0,1065	0,0153	0,0000
Canola	0,0000	0,0000	0,0000	0,0008	0,0425	0,0191	0,6419	0,2084	0,0873
Coco	0,0935	0,0682	0,4797	0,1742	0,0831	0,0320	0,0557	0,0136	0,0000
Dendê	0,0000	0,0000	0,0000	0,0134	0,4557	0,0438	0,3814	0,1036	0,0021
Girassol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0008	0,0637	0,0483	0,1549	0,7277	0,0046
Linhaça	0,0000	0,0000	0,0000	0,0006	0,0529	0,0301	0,2140	0,1527	0,5497
Milho	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1158	0,0201	0,2433	0,6107	0,0101
Oliva	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1209	0,0361	0,7648	0,0715	0,0068
Pinhão Manso	0,0000	0,0000	0,0000	0,0012	0,1679	0,0653	0,4084	0,3542	0,0030
Soja	0,0000	0,0000	0,0000	0,0007	0,1091	0,0392	0,2137	0,5647	0,0726

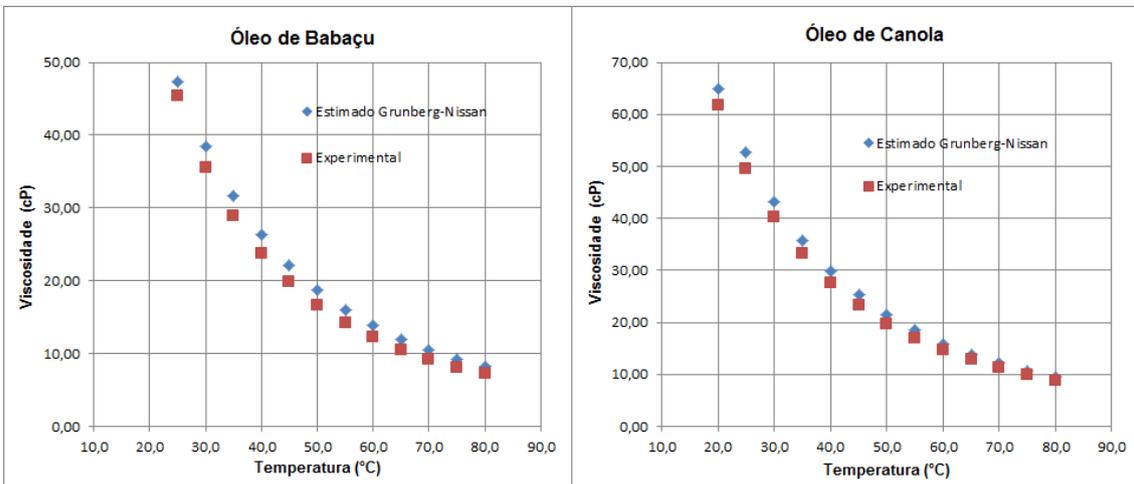
As figuras 4.55 a 4.68 apresentam os valores obtidos pelo modelo Grunberg-Nissan em comparação com os resultados experimentais.



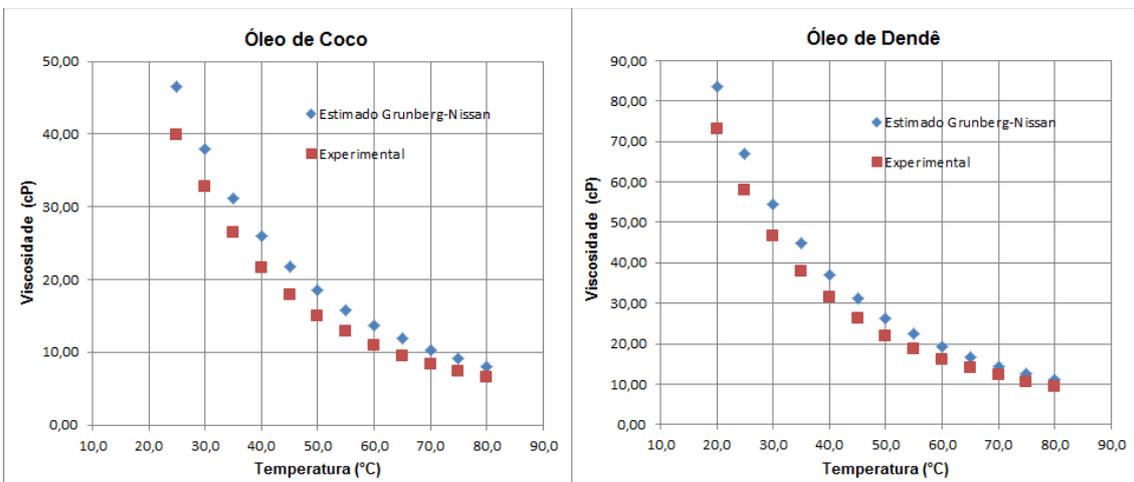
Figuras 4.55 e 4.56: Valores experimentais de viscosidade dinâmica e os valores estimados pelo Modelo Grunberg-Nissan para o óleo de Algodão e o óleo de Amêndoas, respectivamente.



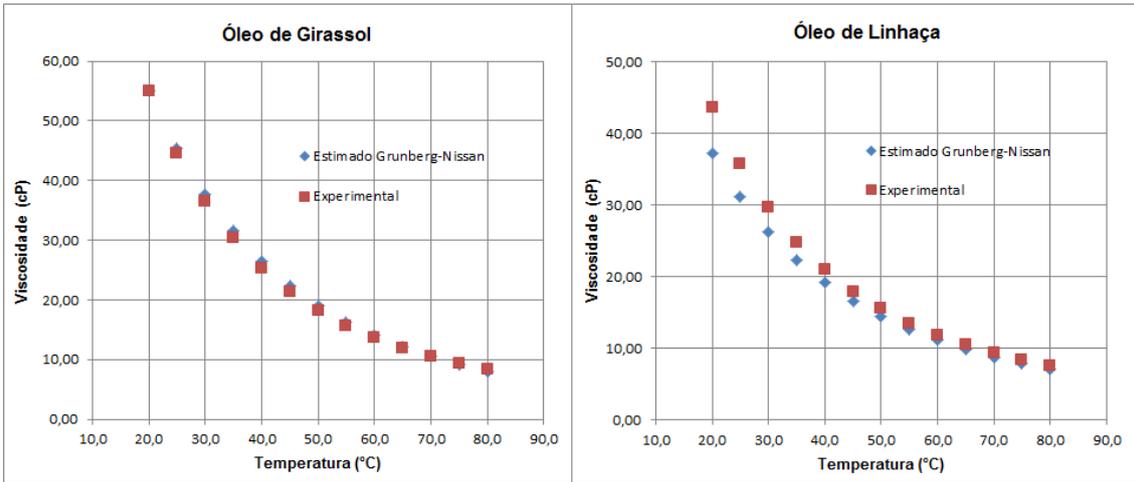
Figuras 4.57 e 4.58: Valores experimentais de viscosidade dinâmica e os valores estimados pelo Modelo Grunberg-Nissan para o óleo de Amendoim e o óleo de Arroz, respectivamente.



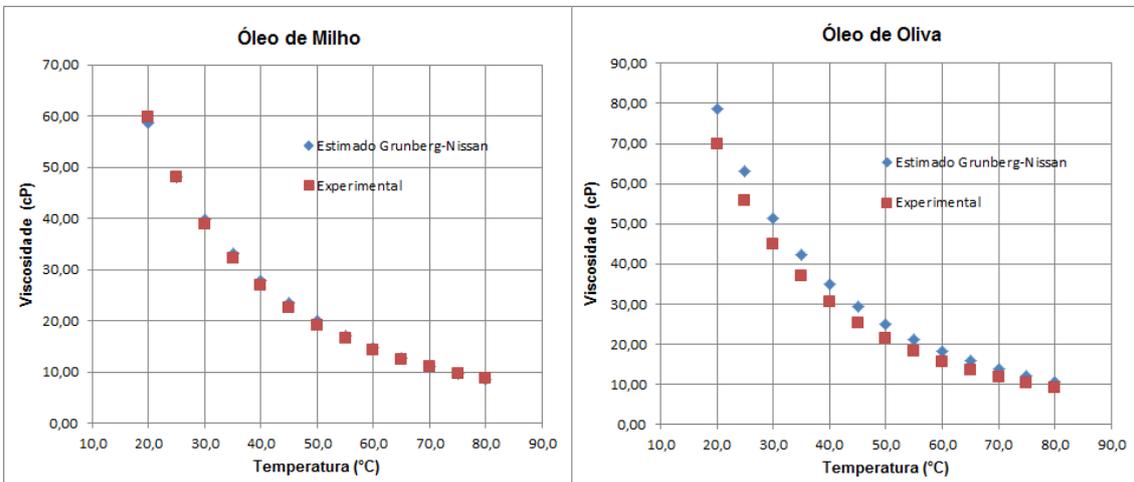
Figuras 4.59 e 4.60: Valores experimentais de viscosidade dinâmica e os valores estimados pelo Modelo Grunberg-Nissan para o óleo de Babaçu e o óleo de Canola, respectivamente.



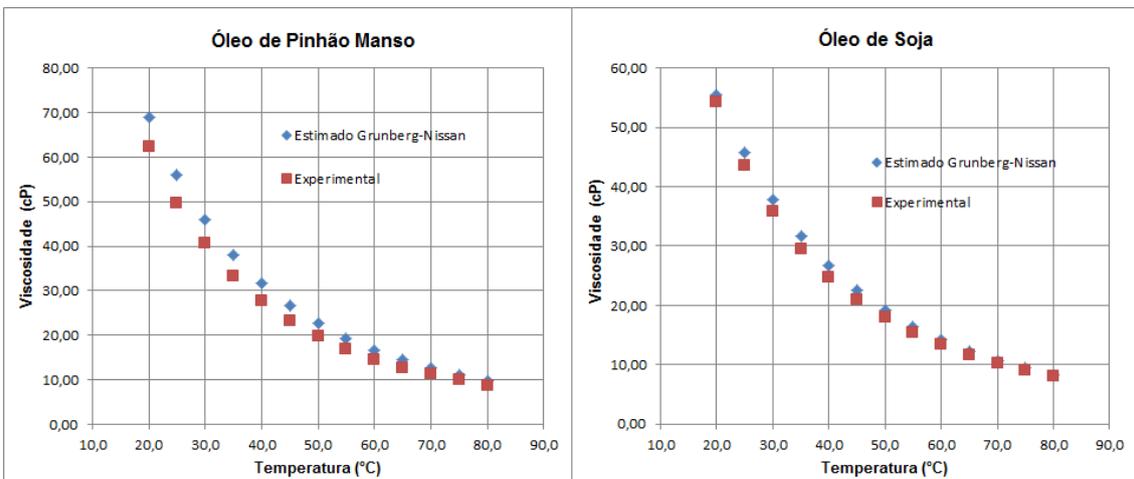
Figuras 4.61 e 4.62: Valores experimentais de viscosidade dinâmica e os valores estimados pelo Modelo Grunberg-Nissan para o óleo de Coco e o óleo de Dendê, respectivamente.



Figuras 4.63 e 4.64: Valores experimentais de viscosidade dinâmica e os valores estimados pelo Modelo Grunberg-Nissan para o óleo de Girassol e o óleo de Linhaça, respectivamente.



Figuras 4.65 e 4.66: Valores experimentais de viscosidade dinâmica e os valores estimados pelo Modelo Grunberg-Nissan para o óleo de Milho e o óleo de Oliva, respectivamente.



Figuras 4.67 e 4.68: Valores experimentais de viscosidade dinâmica e os valores estimados pelo Modelo Grunberg-Nissan para o óleo de Pinhão Manso e o óleo de Soja, respectivamente.

O modelo para o cálculo da viscosidade de misturas de Grunberg-Nissan representa bem o comportamento da viscosidade dos óleos vegetais, mostrando que a composição do óleo de fato influencia em sua viscosidade. As tabelas a seguir apresentam o erro percentual do modelo Grunberg-Nissan para os óleos vegetais.

Tabela 4.28: Erro Percentual do Modelo Grunberg-Nissan para os óleos Algodão, Amêndoas, Amendoim, Arroz, Babaçu, Canola e Coco.

Erro Percentual do Modelo Grunberg-Nissan							
T (°C)	Algodão	Amêndoas	Amendoim	Arroz	Babaçu	Canola	Coco
20,0	2,30	0,02	2,19	5,78		4,83	
25,0	4,67	1,66	3,69	3,48	4,15	5,94	16,62
30,0	5,90	2,70	4,37	1,56	8,12	6,92	15,57
35,0	6,65	3,86	5,53	0,28	9,82	7,59	18,01
40,0	6,96	4,26	5,53	0,09	11,01	8,17	19,96
45,0	7,58	5,07	6,08	1,07	11,67	8,76	22,17
50,0	8,06	5,31	5,99	1,28	12,56	9,03	22,93
55,0	6,70	5,25	5,30	0,99	12,61	8,60	23,29
60,0	4,98	5,07	4,56	1,27	13,10	8,70	23,90
65,0	3,55	4,99	3,99	0,79	13,73	7,96	23,97
70,0	2,12	4,77	2,96	0,10	13,61	7,58	24,16
75,0	0,96	3,52	2,41	0,42	13,45	7,14	24,35
80,0	1,20	2,47	1,78	1,77	13,28	6,55	23,72
Média	4,74	3,77	4,19	1,45	11,42	7,52	21,56

Tabela 4.29: Erros Percentuais do modelo Grunberg-Nissan para os óleos de Dendê, Girassol, Linhaça, Milho, Oliva, Pinhão Manso e Soja.

Desvio Percentual do Modelo Grunberg-Nissan							
T (°C)	Dendê	Girassol	Linhaça	Milho	Oliva	Pinhão	Soja
20,0	14,48	0,13	14,65	2,20	12,65	10,56	2,12
25,0	15,85	1,61	12,83	0,09	13,40	12,52	4,68
30,0	16,82	3,26	11,65	2,30	14,03	13,10	5,94
35,0	17,96	3,73	9,80	2,71	14,03	14,02	7,02
40,0	17,96	4,49	8,61	3,15	14,65	14,78	7,80
45,0	19,20	5,42	7,79	4,09	15,81	14,54	7,82
50,0	19,80	4,86	7,13	3,92	15,80	14,89	7,29
55,0	19,65	4,46	6,45	3,04	15,81	14,17	6,69
60,0	19,62	2,70	5,97	2,85	16,69	13,94	6,14
65,0	19,40	1,82	5,58	1,23	17,03	13,02	5,28
70,0	18,96	0,01	5,66	0,55	16,59	11,72	3,85
75,0	18,40	1,61	5,52	1,00	16,46	10,85	2,69
80,0	17,79	3,75	5,77	2,75	15,97	9,38	1,07
Média	18,14	2,91	8,26	2,30	15,30	12,88	5,26

Os erros percentuais deste modelo podem ser justificados pelo fato composição dos ácidos graxos dos óleos serem obtidos da literatura, e não experimentais, uma vez que não foi possível fazer a cromatografia dos óleos.

4.3.3 - Modelo ASTM(1981)

O modelo ASTM (1981), a fim de estimar a viscosidade em várias temperaturas, faz uso de equações com parâmetros ajustados a partir das viscosidades a 210°F (98,9°C) e 100°C (37,8°C), obtidas pelo modelo de Twu (1985), representadas pelas seguintes equações:

v_1 = viscosidade cinemática a 35°C, em cSt

v_2 = viscosidade cinemática a 60°C, em cSt

$$Z_1 = v_1 + 0,7 + \exp(-1,47 - 1,84v_1 - 0,51v_1^2) \quad (139)$$

$$Z_2 = v_2 + 0,7 + \exp(-1,47 - 1,84v_2 - 0,51v_2^2) \quad (140)$$

$$T_1 = 35^\circ\text{C} = 554,67 \text{ R}$$

$$T_2 = 60^\circ\text{C} = 599,67 \text{ R}$$

$$B = \frac{\ln \ln Z_1 - \ln \ln Z_2}{\ln T_1 - \ln T_2} \quad (141)$$

$$\ln \ln Z = \ln \ln Z_1 + B(\ln T - \ln T_1) \quad (132)$$

$$v = Z - 0,7 \quad (143)$$

Em que:

T = Temperatura absoluta, em Rankine;

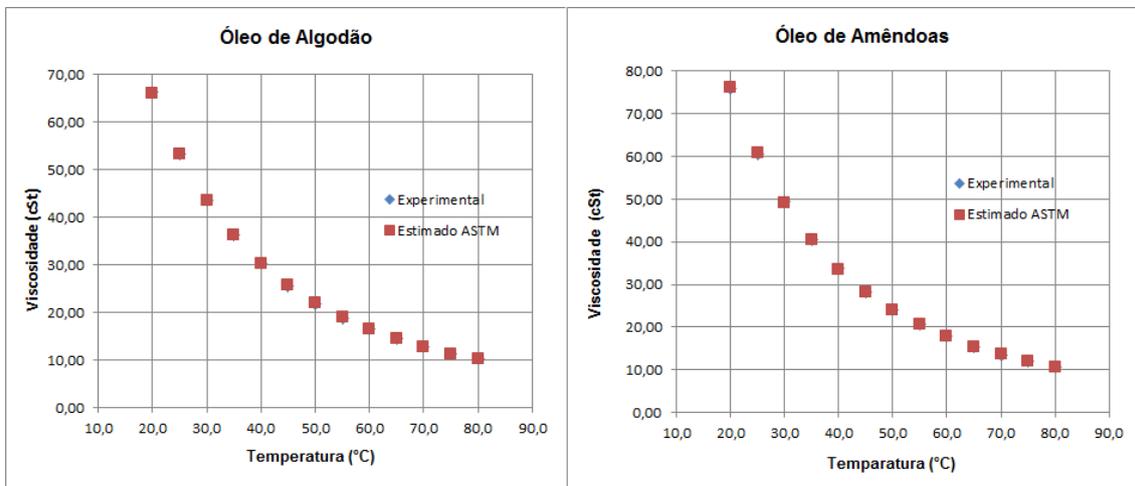
v = Viscosidade cinemática, em cSt.

Esse modelo necessita o conhecimento da viscosidade experimental em duas temperaturas diferentes, T_1 e T_2 . As duas temperaturas de referência escolhidas foram 35 e 60°C. Uma vez que este modelo utiliza a viscosidade

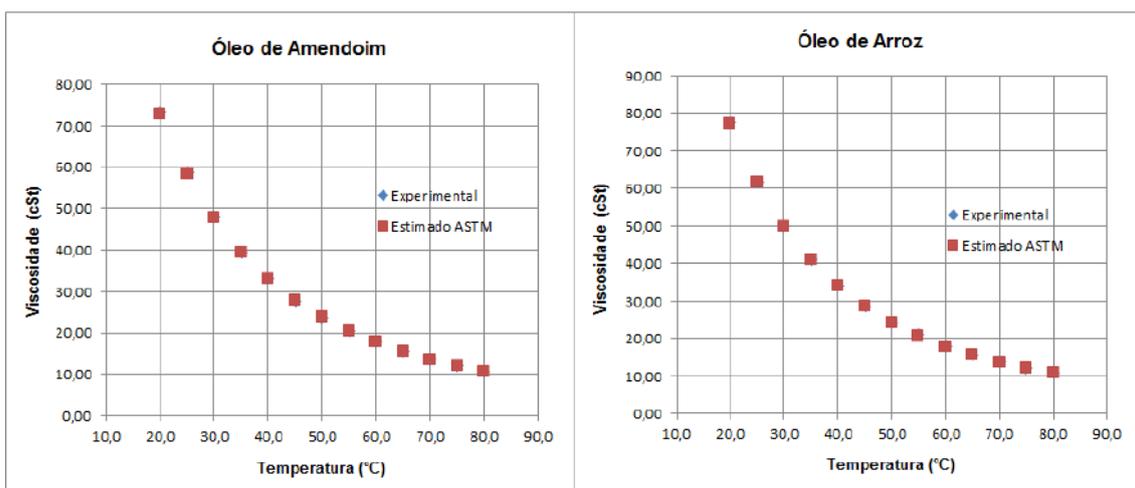
cinemática, é necessário converter a viscosidade dinâmica dividindo-a pela densidade mássica:

$$v (cSt) = \frac{\mu (cP)}{\rho \left(\frac{g}{cm^3}\right)} \quad (144)$$

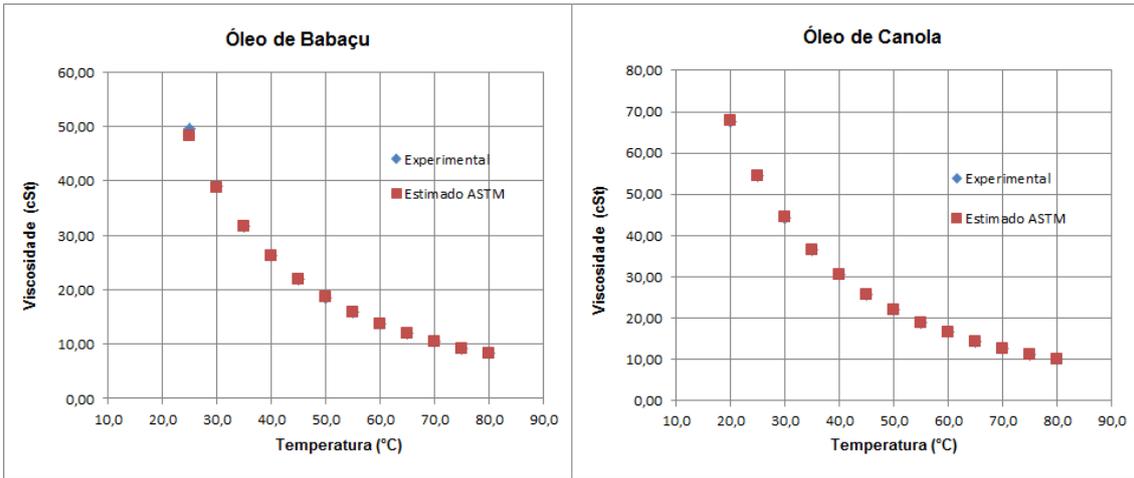
As Figuras 4.69 a 4.83 apresentam os gráficos gerados pelo Excel 2010, comparando os valores experimentais da viscosidade para os quinze óleos vegetais com os valores obtidos pelo modelo ASTM para os óleos.



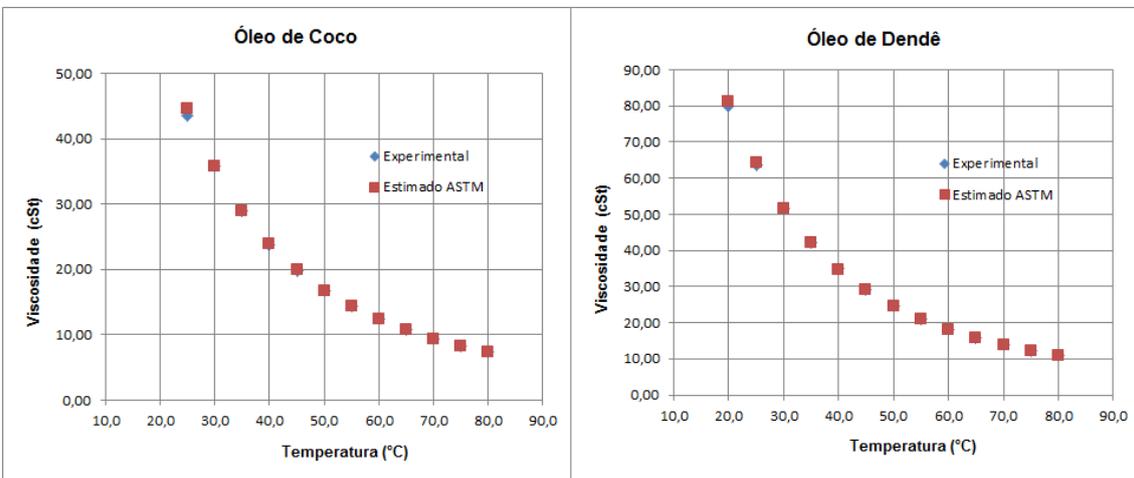
Figuras 4.69 e 4.70: Valores experimentais de viscosidade cinemática e os valores estimados pelo Modelo ASTM para o óleo de Algodão e o óleo de Amêndoas, respectivamente.



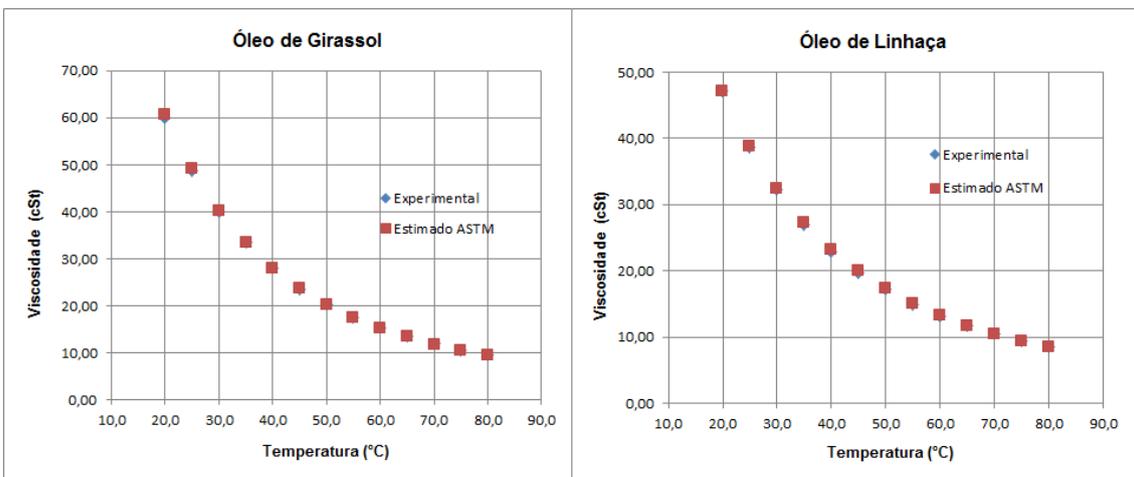
Figuras 4.71 e 4.72: Valores experimentais de viscosidade cinemática e os valores estimados pelo Modelo ASTM para o óleo de Amendoim e o óleo de Arroz, respectivamente.



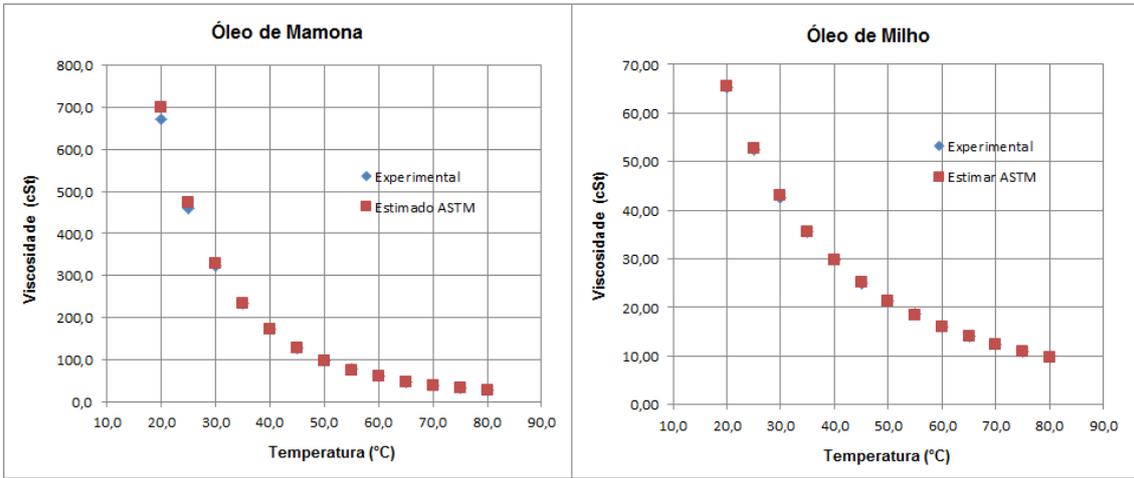
Figuras 4.73 e 4.74: Valores experimentais de viscosidade cinemática e os valores estimados pelo Modelo ASTM para o óleo de Babaçu e o óleo de Canola.



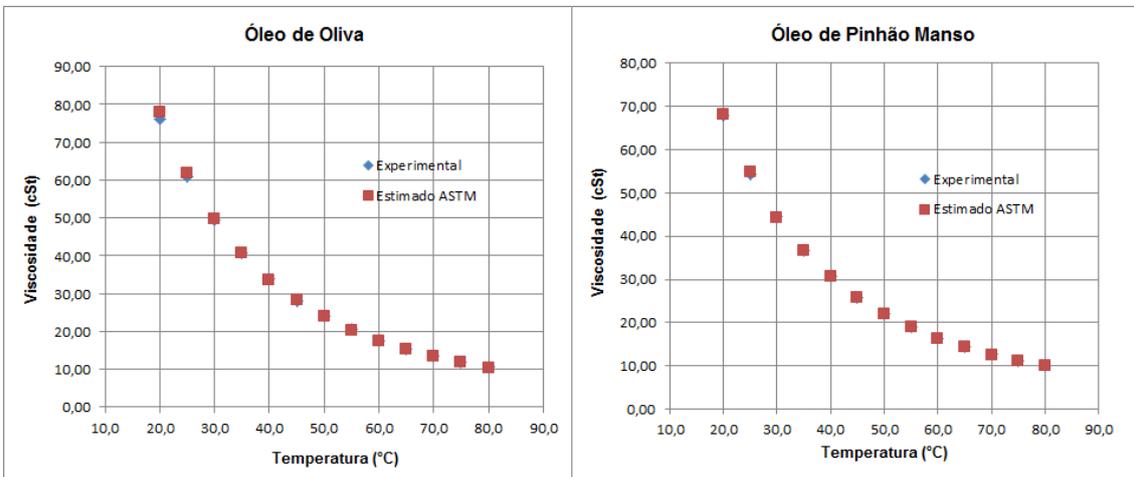
Figuras 4.75 e 4.76: Valores experimentais de viscosidade cinemática e os valores estimados pelo Modelo ASTM para o óleo de Coco e o Óleo de Dendê.



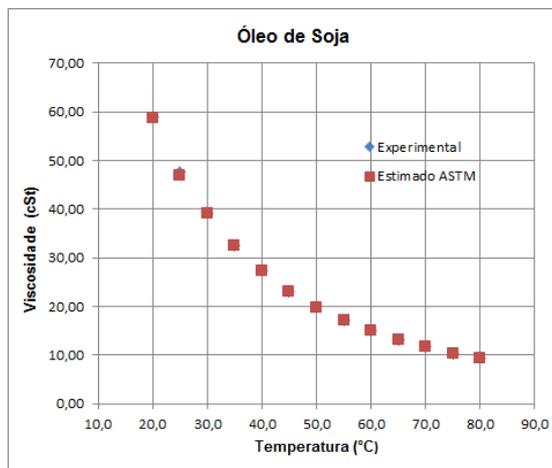
Figuras 4.77 e 4.78: Valores experimentais de viscosidade cinemática e os valores estimados pelo Modelo ASTM para o óleo de Girassol e o Óleo de Linhaça.



Figuras 4.79 a 4.80: Valores experimentais de viscosidade cinemática e os valores estimados pelo Modelo ASTM para o óleo de Mamona e o Óleo de Milho.



Figuras 4.81 e 4.82: Valores experimentais de viscosidade cinemática e os valores estimados pelo Modelo ASTM para o óleo de Oliva e o Óleo de Pinhão Manso.



Figuras 4.83: Valores experimentais de viscosidade cinemática e os valores estimados pelo Modelo ASTM para o óleo de Soja.

O modelo ASTM, assim como o modelo Vogel, faz uma boa estimativa do comportamento da viscosidade com a temperatura. Todavia, este modelo também faz uso de dados experimentais para ajustar a curva, em vez de prever o comportamento a partir das propriedades do óleo. As tabelas a seguir apresentam os erros percentuais do modelo ASTM para os quinze óleos vegetais. Os desvios percentuais médios de todos os óleos são inferiores a 1%.

Tabela 4.30: Erros Percentuais do modelo ASTM-Twu para os óleos de Algodão, Amêndoas, Amendoim, Arroz, Babaçu, Canola, e Dendê.

T (°C)	Desvio Percentual do modelo ASTM-Twu							
	Algodão	Amêndoa s	Amendoim m	Arroz	Babaçu	Canola	Coco	Dendê
20,0	0,53	0,22	0,78	0,65		0,55		1,35
25,0	0,06	0,18	0,45	0,28	2,66	0,29	2,76	1,02
30,0	0,04	0,12	0,59	0,07	0,39	0,17	0,31	0,06
35,0	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,26
40,0	0,07	0,32	0,25	0,50	0,12	0,04	0,17	1,16
45,0	0,55	0,12	0,26	0,11	0,04	0,12	0,79	0,43
50,0	1,33	0,10	0,36	0,19	0,17	0,27	0,44	0,13
55,0	0,68	0,01	0,08	0,54	0,22	0,18	0,02	0,00
60,0	0,00	0,00	0,18	0,09	0,10	0,00	0,10	0,19
65,0	0,39	0,14	0,04	0,23	0,27	0,55	0,46	0,12
70,0	0,51	0,39	0,15	0,42	0,10	0,58	0,59	0,22
75,0	0,22	0,23	0,23	0,27	0,05	0,57	0,60	0,33
80,0	0,80	0,56	0,62	0,84	0,12	0,62	1,16	0,39
Média	0,40	0,18	0,31	0,33	0,35	0,30	0,62	0,44

Tabela 4.31: Erros Percentuais do modelo ASTM-Twu para os óleos de Girassol, Linhaça, Mamona, Milho, Oliva, Pinhão Manso e Soja.

T (°C)	Desvio Percentual do modelo ASTM-Twu						
	Girassol	Linhaça	Mamona	Milho	Oliva	Pinhão	Soja
20,0	1,33	0,30	4,46	0,42	2,53	0,54	0,61
25,0	0,74	0,66	2,83	0,40	1,70	0,85	1,20
30,0	0,66	0,48	1,38	0,84	1,02	0,38	0,01
35,0	0,00	1,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11
40,0	0,12	1,30	0,39	0,35	0,26	0,15	0,34
45,0	0,84	1,20	0,41	0,20	0,12	0,51	0,09
50,0	0,03	1,08	0,23	0,02	0,35	0,15	0,28
55,0	0,43	1,12	0,68	0,51	0,65	0,34	0,27
60,0	0,18	1,04	0,15	0,09	0,10	0,09	0,33
65,0	0,21	0,98	0,04	0,82	0,11	0,29	0,14
70,0	0,19	0,51	0,11	0,42	0,24	0,66	0,10
75,0	0,22	0,36	0,45	0,71	0,24	0,55	0,07
80,0	0,62	0,13	0,35	1,05	0,48	0,86	0,07
Média	0,43	0,80	0,88	0,45	0,60	0,41	0,28

4.3.4 – Modelo Dutt (1990)

O modelo proposto por Dutt (1990) é uma adaptação do modelo de Vogel, sendo que as constantes B e C estão em função da temperatura de bolha do fluido.

$$\ln v = A + \frac{B}{T + C}$$

(145)

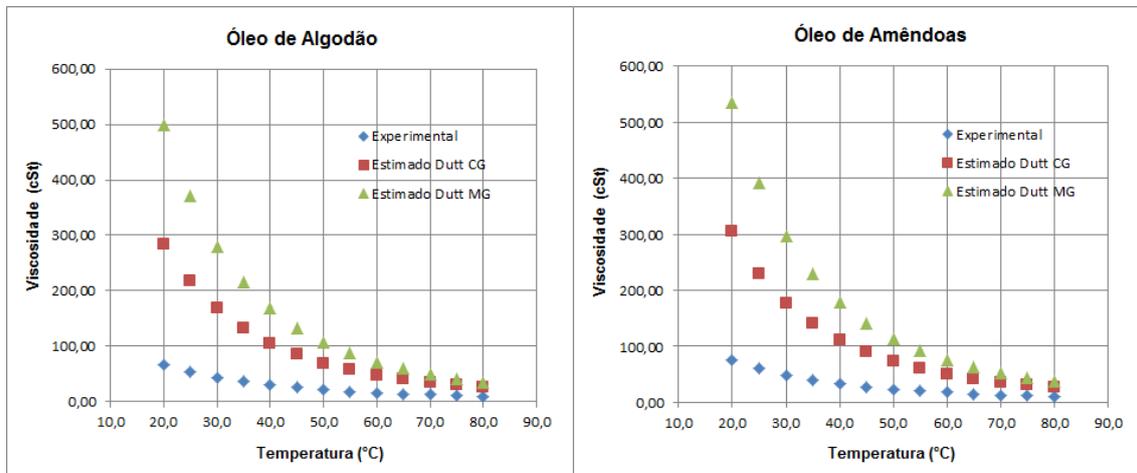
v: viscosidade cinemática (mm²/s ou cSt)

$$A = - 3,0171$$

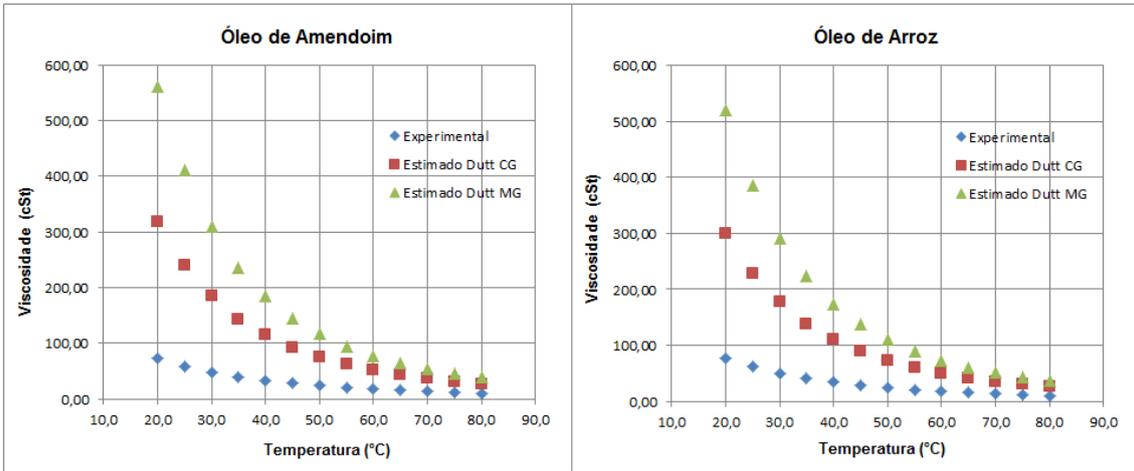
$$B = 442,78 + 1,6452 T_b$$

$$C = 239 - 0,19 T_b$$

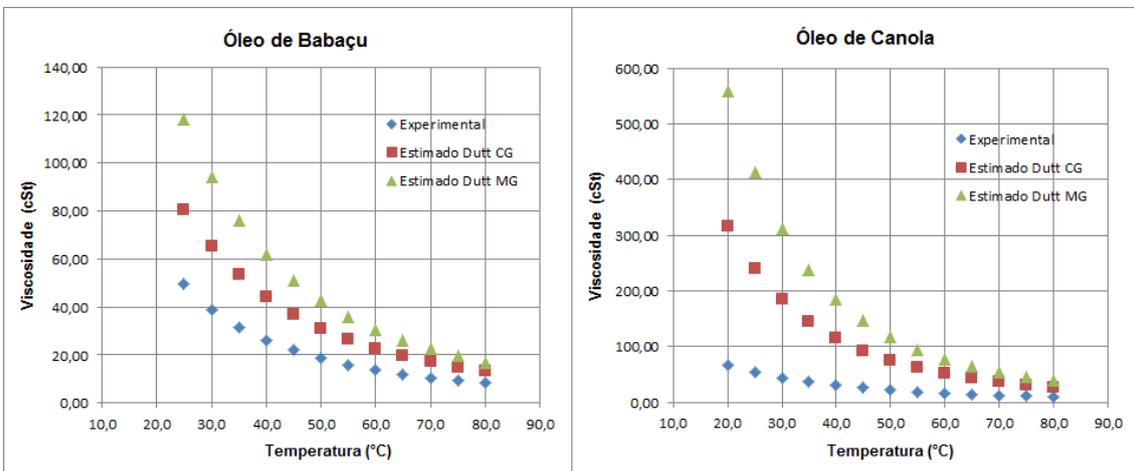
Como já foi anteriormente apresentado, temperatura de bolha T_b dos óleos foi estimada por duas contribuições de grupo: Constantinou-Gani e Marrero Gani. As Figuras 4.83 a 4.97 apresentam os gráficos gerados pelo Excel 2010, comparando os valores experimentais da viscosidade para os quinze óleos vegetais com os valores obtidos pelo modelo Dutt para os óleos.



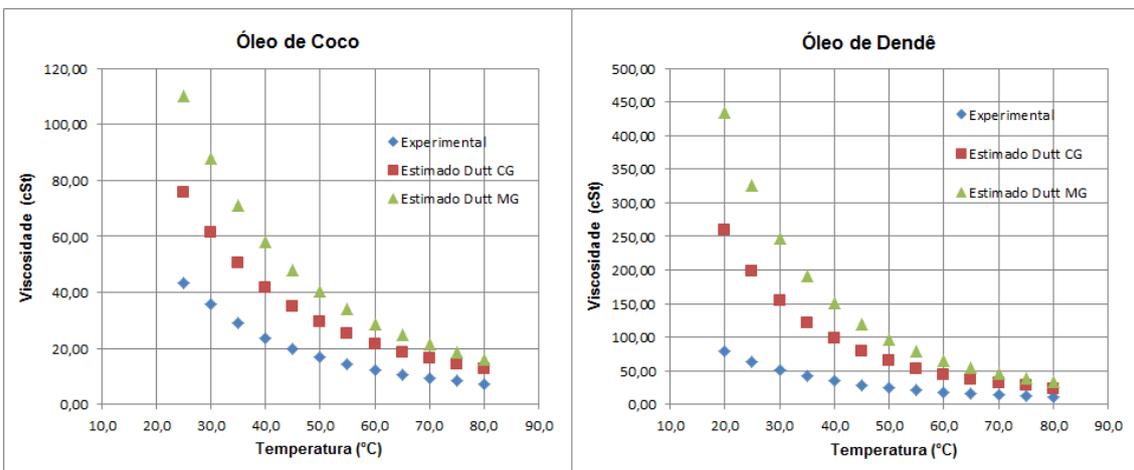
Figuras 4.84 e 4.85: Valores experimentais de e os valores estimados pelo Modelo Dutt utilizando as duas contribuições de grupo para o óleo de Algodão e o óleo de Amêndoas, respectivamente.



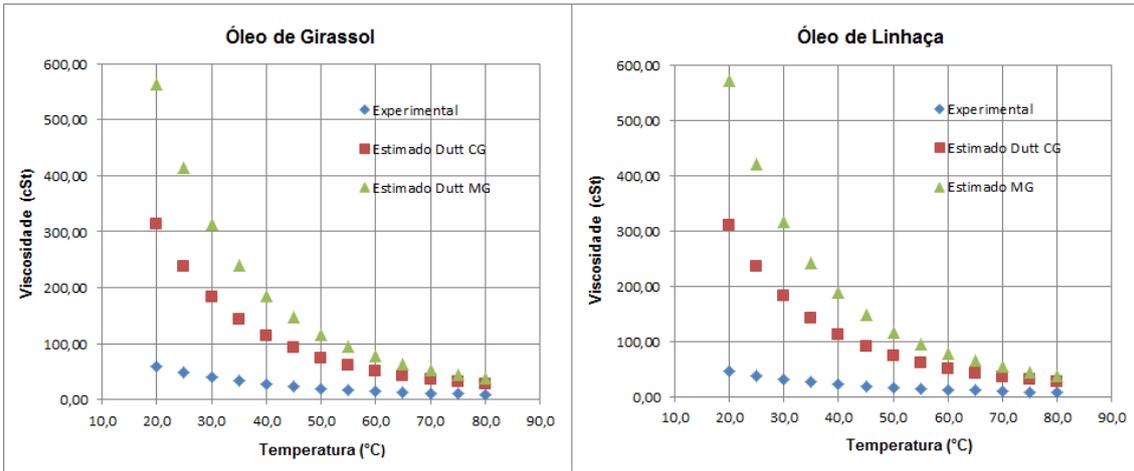
Figuras 4.86 e 4.87: Valores experimentais de e os valores estimados pelo Modelo Dutt utilizando as duas contribuições de grupo para o óleo de Amendoim e o óleo de Arroz, respectivamente.



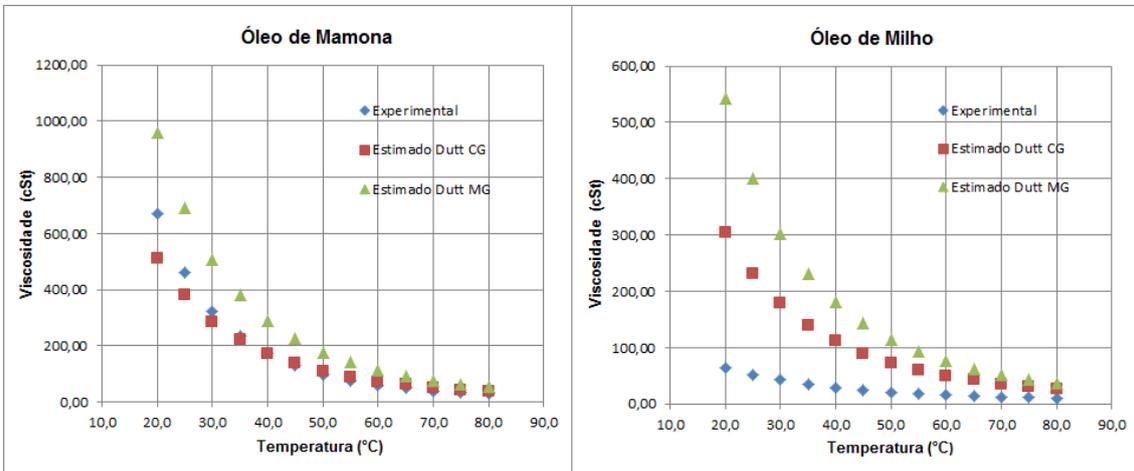
Figuras 4.88 e 4.89: Valores experimentais de e os valores estimados pelo Modelo Dutt utilizando as duas contribuições de grupo para o óleo de Babaçu e o óleo de Canola, respectivamente.



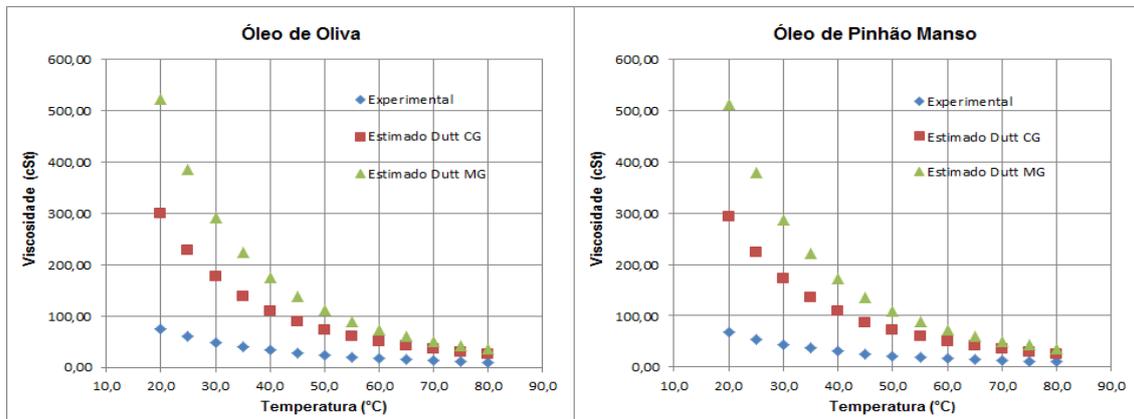
Figuras 4.90 e 4.91: Valores experimentais de e os valores estimados pelo Modelo Dutt utilizando as duas contribuições de grupo para o óleo de Coco e o óleo de Dendê, respectivamente.



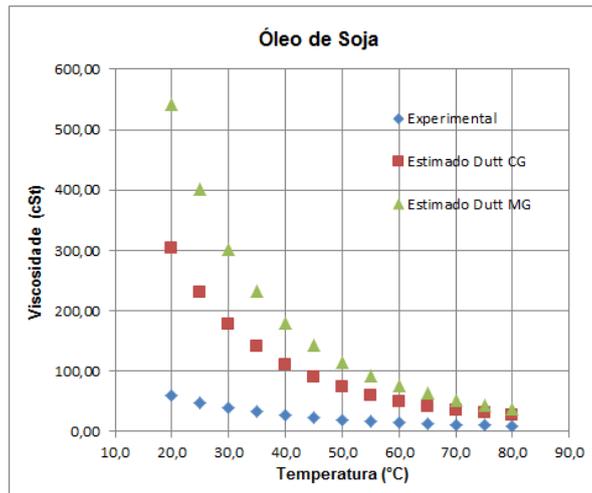
Figuras 4.92 e 4.93: Valores experimentais de e os valores estimados pelo Modelo Dutt utilizando as duas contribuições de grupo para o óleo de Girassol e o óleo de Linhaça, respectivamente.



Figuras 4.94 e 4.95: Valores experimentais de e os valores estimados pelo Modelo Dutt utilizando as duas contribuições de grupo para o óleo de Mamona e o óleo de Milho, respectivamente.



Figuras 4.96 e 4.97: Valores experimentais de e os valores estimados pelo Modelo Dutt utilizando as duas contribuições de grupo para o óleo de Oliva e o óleo de Pinhão Manso, respectivamente.



Figuras 4.98: Valores experimentais de e os valores estimados pelo Modelo Dutt utilizando as duas contribuições de grupo para o óleo de Soja.

As figuras evidenciam que o modelo Dutt não é capaz de prever o comportamento da viscosidade com a temperatura para os óleos vegetais quando são utilizadas as contribuições de grupo Constantinou-Gani e Marrero-Gani para estimar a temperatura do ponto de bolha desses óleos. O modelo de Dutt não utiliza dados experimentais para ajuste.

4.3.5 – Modelo Pedersen (1984)

O modelo Pedersen é baseado no Princípio dos Estados Correspondentes e a viscosidade da mistura é estimada pela seguinte equação:

$$\mu_{mix}(P, T) = \left(\frac{MM_{mix}}{MM_0}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P_{c,mix}}{P_{c,0}}\right)^{2/3} \cdot \left(\frac{T_{c,mix}}{T_{c,0}}\right)^{-1/6} \cdot \mu_0\left(\frac{P \cdot P_{c,0}}{P_{c,mix}}, \frac{T \cdot T_{c,0}}{T_{c,mix}}\right) \quad (146)$$

onde:

MM_{mix} : Massa molar da mistura;

MM_0 : Massa molar do fluido de referência;

$P_{c,mix}$: Pressão crítica da mistura;

$P_{c,0}$: Pressão crítica do fluido de referência;

$T_{c,mix}$: Temperatura crítica da mistura;

$T_{c,0}$: Temperatura crítica do fluido de referência;

μ_0 : Viscosidade do fluido de referência em suas condições reduzidas.

Neste modelo, usa-se a viscosidade do fluido de referência na temperatura reduzida do óleo multiplicada pela temperatura crítica do fluido de referência:

$$\mu_0(T_0) = \mu_0(T_{r,mix} \cdot T_{c,0}) = \mu_0\left(\frac{T \cdot T_{c,0}}{T_{c,mix}}\right) \quad (147)$$

Os fluidos de referência apropriados para os óleos vegetais são os triglicerídeos puros. Para substâncias puras, qualquer uma das contribuições de grupo calcula todas as propriedades. O impasse ocorre quando é necessário haver regras de mistura. Porém, a escolha da contribuição de grupo Constantinou-Gani para o modelo Pedersen deve-se ao fato de que os valores encontrados para os triglicerídeos puros são mais coerentes com os encontrados para os óleos vegetais quando são utilizadas as regras de mistura de Mo-Gubbins. Portanto, a contribuição de grupo utilizada no modelo Pedersen é a Constantinou-Gani, e as regras de mistura escolhidas foram a de Mo-Gubbins. A tabela 4.35 apresenta os valores obtidos para as demais propriedades dos fluidos de referência necessárias para o modelo Pedersen. A contribuição de grupo utilizada para o cálculo da pressão crítica e da temperatura crítica também foi Constantinou-Gani

Tabela 4.32: Propriedades dos triglicerídeos puros utilizadas no modelo Pedersen, calculadas pela contribuição de grupo Constantinou-Gani.

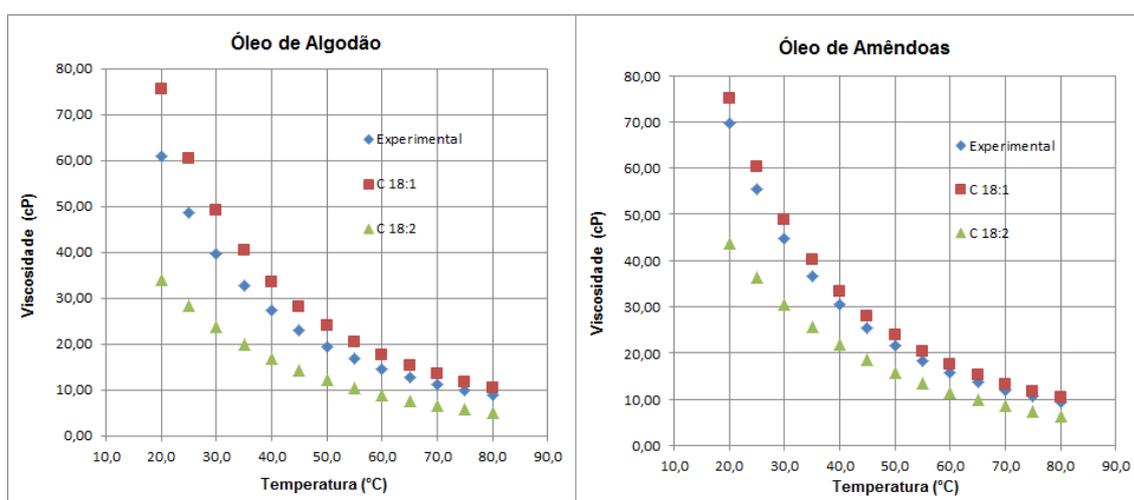
Triglicerídeo	Tc0	Pc0	Mm0
Tricaprilina (C 8:0)	793,40	7,4299	470,70
Tricaprina (C 10:0)	835,60	5,9054	554,86
Trilaurina C12:0	869,80	4,8914	639,02
Trimiristina C14:0	898,56	4,1830	723,18
Tripalmitina C16:0	923,37	3,6687	807,35
Triestearina C18:0	945,19	3,2836	891,51
Trioleina C18:1	946,32	3,3363	885,46
Trilinoleina C18:2	947,44	3,3912	879,41
Trilinolenina C18:3	948,55	3,4484	873,37

A tabela 4.36 reúne as propriedades dos óleos ao se utilizarem a contribuição de grupo Constantinou-Gani e as regras de mistura de Mo-Gubbins.

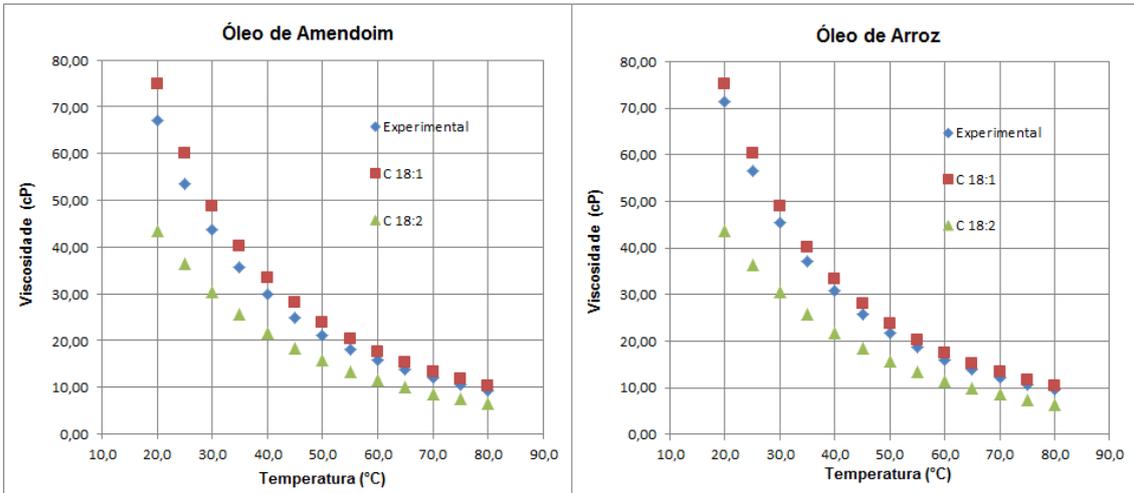
Tabela 4.33: Propriedades dos óleos vegetais utilizadas no modelo Pedersen, calculadas pela contribuição de grupo Constantinou-Gani e pelas regras de mistura de Mo-Gubbins.

Regras de Mistura Mo-Gubbins			
	Tc	Pc	MM
Algodão	941,58	3,4418	863,22
Amêndoas	944,71	3,3788	876,81
Amendoim	946,71	3,3412	885,66
Arroz	943,48	3,3995	872,06
Babaçu	885,79	4,5188	682,47
Canola	946,52	3,3555	883,09
Coco	881,86	4,6079	671,56
Dendê	936,14	3,4843	849,15
Girassol	946,50	3,3781	879,86
Linhaça	946,73	3,4162	874,85
Mamona	965,02	3,4724	927,93
Milho	945,03	3,3946	875,17
Oliva	943,79	3,3745	876,00
Pinhão Manso	942,86	3,4057	870,15
Soja	945,02	3,3999	874,38

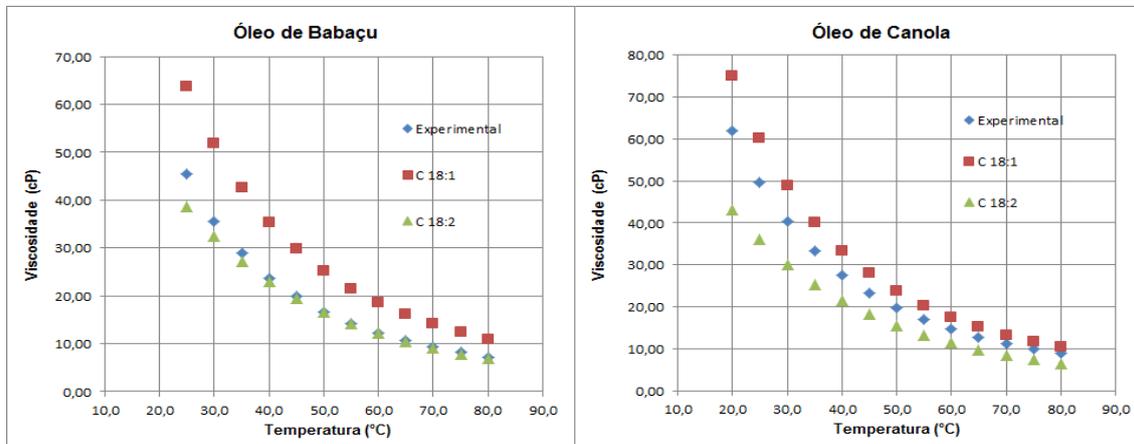
Todos os nove triglicerídeos foram testados como fluido de referência. Os dois que apresentaram resultados de viscosidade mais aproximados com os valores experimentais foram a trioléína (C 18:1) e a trilinoléína (C 18:2). As figuras 4.98 a 4.112 mostram graficamente a comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioléína e a trilinoléína como fluidos de referência.



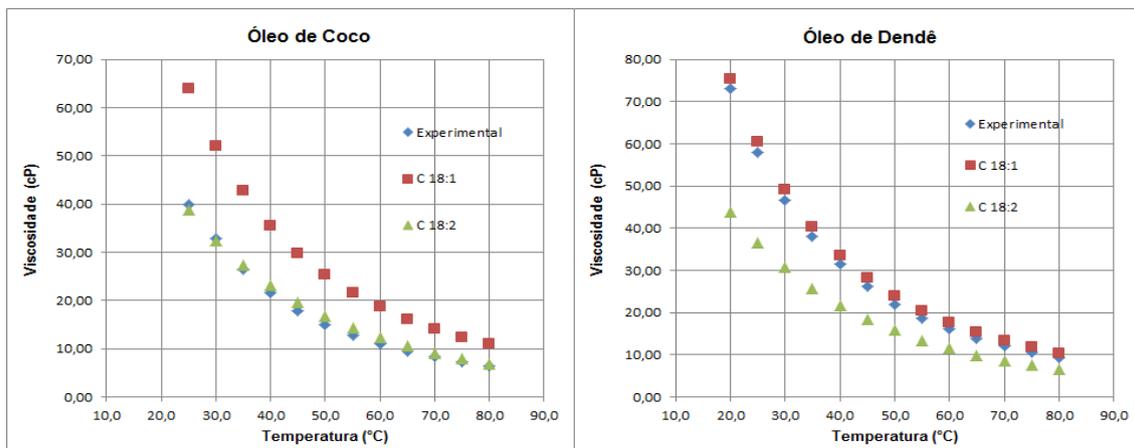
Figuras 4.99 e 4.100: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioléína (C 18:1) e a trilinoléína (C 18:2) como fluidos de referência, para o óleo de Algodão e o óleo de Amêndoas, respectivamente.



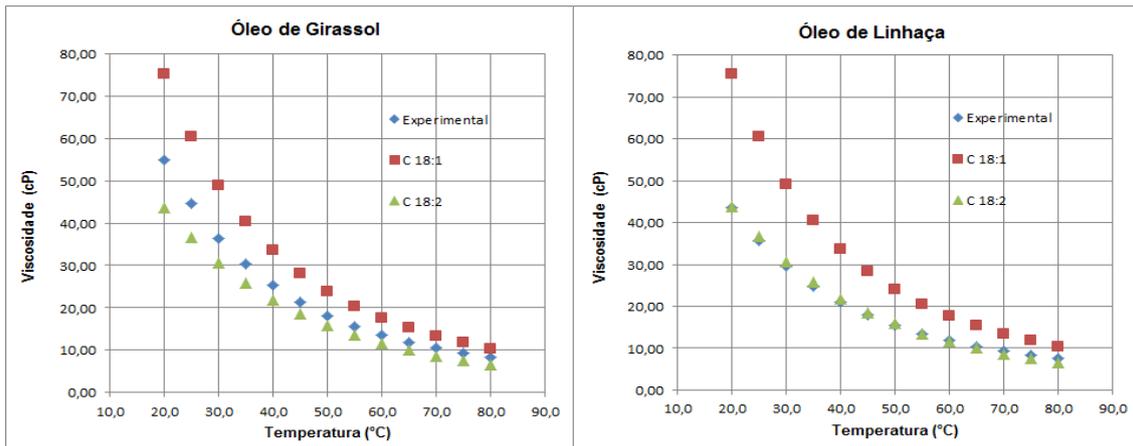
Figuras 4.101 e 4.102: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência, para o óleo de Amendoim e o óleo de Arroz, respectivamente.



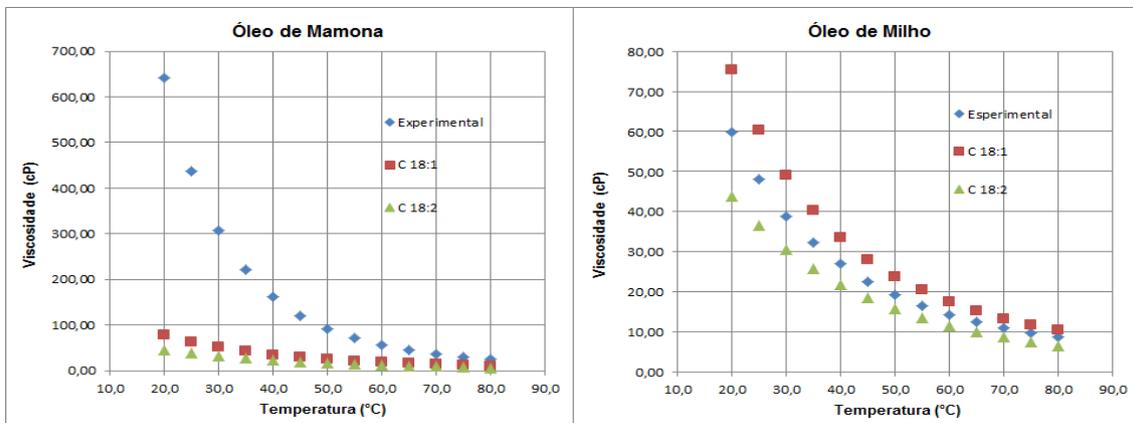
Figuras 4.103 e 4.104: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência, para o óleo de Algodão e o óleo de Amêndoas.



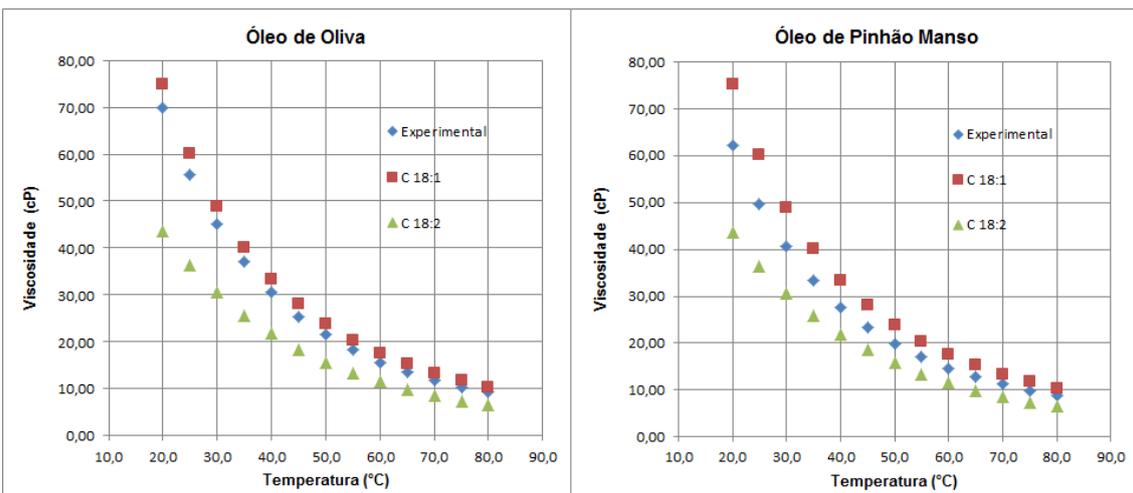
Figuras 4.105 e 4.106: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência, para o óleo de Canola e o óleo de Dendê, respectivamente.



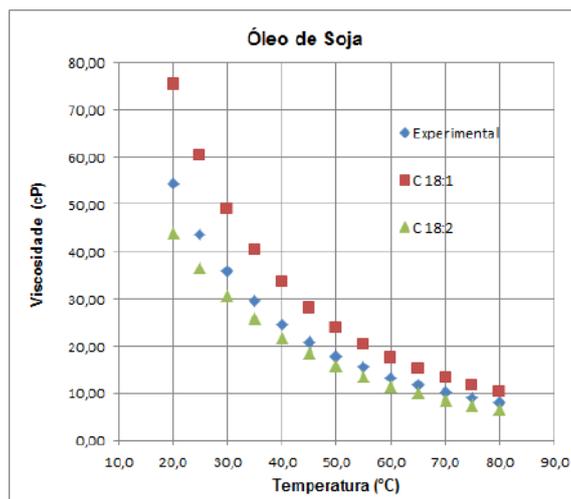
Figuras 4.107 e 4.108: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência, para o óleo de Girassol e o óleo de Linhaça, respectivamente.



Figuras 4.109 e 4.110: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência, para o óleo de Mamona e o óleo de Milho, respectivamente.



Figuras 4.111 e 4.112: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência, para o óleo de Oliva e o óleo de Pinhão Manso, respectivamente.



Figuras 4.113: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Pedersen, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência, para o óleo de Soja.

Para os óleos vegetais menos viscosos, como o de babaçu, o de coco e o de linhaça, a trilinoleína (C 18:2) foi o melhor o fluido de referência. Para os demais óleos, exceto a mamona, a trioleína (C 18:1) foi melhor. O óleo de mamona não pode ser bem representado por nenhum fluido de referência pelo fato de ser muito rico no ácido ricinoleico, que é quimicamente muito diferente dos ácidos graxos que compõem os triglicerídeos usados como referência. As tabelas a seguir apresentam os desvios padrão do modelo Pedersen para os dois fluidos de referência escolhidos.

Tabela 4.34: Erros Percentuais do modelo Pedersen para os óleos de Algodão, Amêndoas e Amendoim, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência.

T (°C)	Algodão		Amêndoas		Amendoim	
	(C 18:1)	(C 18:2)	(C 18:1)	(C 18:2)	(C 18:1)	(C 18:2)
20,0	23,92	44,32	7,84	37,33	11,79	35,03
25,0	24,26	41,85	8,59	34,27	12,14	32,12
30,0	23,80	40,20	8,95	31,93	11,91	30,08
35,0	23,29	39,00	9,64	29,85	12,46	28,05
40,0	22,75	38,25	9,74	28,60	12,02	27,12
45,0	22,95	37,50	10,44	27,39	12,38	26,11
50,0	23,35	36,99	10,70	26,86	12,24	25,84
55,0	21,98	37,69	10,79	26,81	11,65	26,24
60,0	20,45	38,75	10,89	27,08	11,15	26,90
65,0	19,50	39,75	11,18	27,50	10,95	27,65
70,0	18,73	40,86	11,44	28,20	10,38	28,89
75,0	18,45	41,88	10,67	29,77	10,41	29,94
80,0	17,14	43,55	10,20	31,32	10,44	31,17
Média	21,58	40,05	10,08	29,76	11,53	28,86

Tabela 4.35: Erros Percentuais do modelo Pedersen para os óleos de Arroz, Babaçu e Canola, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência.

T (°C)	Arroz		Babaçu		Canola	
	(C 18:1)	(C 18:2)	(C 18:1)	(C 18:2)	(C 18:1)	(C 18:2)
20,0	5,45	38,72			21,34	30,34
25,0	6,61	35,47	40,26	15,10	21,19	27,54
30,0	7,66	32,74	45,50	9,09	21,11	25,25
35,0	8,27	30,73	47,71	5,49	20,90	23,59
40,0	8,16	29,63	49,24	2,90	20,76	22,39
45,0	8,94	28,37	50,08	1,32	20,80	21,55
50,0	9,10	27,92	51,25	0,07	20,64	21,26
55,0	8,90	28,06	51,29	0,05	19,84	21,80
60,0	9,49	27,99	51,94	0,08	19,73	22,22
65,0	9,39	28,67	52,79	0,37	18,82	23,47
70,0	9,19	29,65	52,66	1,64	18,39	24,66
75,0	9,29	30,65	52,46	3,25	17,98	26,05
80,0	8,56	32,34	52,26	5,11	17,48	27,68
Média	8,39	30,84	49,79	3,71	19,92	24,44

Tabela 4.36: Erros Percentuais do modelo Pedersen para os óleos de Coco, Dendê e Girassol, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência.

T (°C)	Coco		Dendê		Girassol	
	(C 18:1)	(C 18:2)	(C 18:1)	(C 18:2)	(C 18:1)	(C 18:2)
20,0			3,18	40,03	36,72	20,5
25,0	60,33	2,95	4,27	36,88	35,22	18,2
30,0	58,71	0,84	5,13	34,31	34,40	16,0
35,0	61,91	3,60	6,25	32,02	32,77	15,0
40,0	64,46	7,00	6,44	30,75	32,16	14,0
45,0	67,38	10,05	7,83	29,10	32,32	13,0
50,0	68,34	11,22	8,72	28,17	31,11	13,4
55,0	68,78	11,50	9,00	27,99	30,53	13,8
60,0	69,58	11,52	9,44	28,03	28,65	15,4
65,0	69,65	10,62	9,75	28,43	28,20	16,4
70,0	69,90	9,46	9,90	29,19	26,85	18,3
75,0	70,16	7,97	9,96	30,22	25,99	20,1
80,0	69,32	5,52	10,02	31,43	24,66	22,3
Média	66,54	7,69	7,68	31,27	30,74	16,64

Tabela 4.37: Erros Percentuais do modelo Pedersen para os óleos de Linhaça, Mamona e Milho, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência.

T (°C)	Linhaça		Mamona		Milho	
	(C 18:1)	(C 18:2)	(C 18:1)	(C 18:2)	(C 18:1)	(C 18:2)
20,0	73,19	0,65	87,69	92,84	25,66	26,97
25,0	69,77	2,76	85,55	91,26	25,68	23,93
30,0	65,73	3,55	83,30	89,56	26,19	21,16
35,0	63,51	4,62	80,95	87,81	25,03	20,00
40,0	60,54	4,45	78,35	85,92	24,40	19,06
45,0	57,35	3,45	75,60	83,96	24,83	17,93
50,0	54,34	1,97	72,60	81,90	24,30	17,88
55,0	51,72	0,23	70,01	80,19	23,26	18,57
60,0	49,10	1,94	66,98	78,28	23,37	18,87
65,0	46,64	4,38	64,08	76,58	22,02	20,43
70,0	43,74	7,39	61,28	75,06	22,03	21,38
75,0	41,44	10,25	58,27	73,52	21,17	23,11
80,0	38,77	13,52	55,58	72,32	20,23	25,07
Média	55,06	4,55	72,33	82,25	23,71	21,10

Tabela 4.38: Erros Percentuais do modelo Pedersen para os óleos de Oliva, Pinhão Manso e Soja, utilizando a trioleína (C 18:1) e a trilinoleína (C 18:2) como fluidos de referência.

T (°C)	Oliva		Pinhão Manso		Soja	
	(C 18:1)	(C 18:2)	(C 18:1)	(C 18:2)	(C 18:1)	(C 18:2)
20,0	7,34	37,62	20,71	29,84	38,61	19,44
25,0	7,94	34,67	21,25	26,61	38,45	16,20
30,0	8,49	32,22	20,65	24,62	37,24	14,25
35,0	8,49	30,58	20,76	22,73	36,40	12,73
40,0	9,15	28,98	20,99	21,28	35,71	11,71
45,0	10,37	27,44	20,42	20,83	34,55	11,54
50,0	10,50	26,99	20,70	20,25	33,13	12,04
55,0	10,70	26,86	20,06	20,68	32,00	12,80
60,0	11,76	26,50	20,12	21,00	31,27	13,67
65,0	12,33	26,75	19,60	22,01	30,43	14,95
70,0	12,18	27,72	18,82	23,45	29,14	16,80
75,0	12,35	28,71	18,60	24,74	28,39	18,53
80,0	12,18	30,09	17,83	26,56	27,27	20,69
Média	10,29	29,63	20,04	23,43	33,28	15,03

4.3.6 – Modelo Aasberg-Petersen (1991)

O modelo Aasberg-Petersen também é baseado no Princípio dos Estados Correspondentes, mas utiliza dois fluidos de referência. A equação para a estimativa da viscosidade de mistura é:

$$\mu_{mix} = \left(\frac{\mu_{c,mix}}{\mu_{c1}} \right) \cdot \mu_1(T_1, P_1) \cdot \left[\frac{\mu_2(T_2, P_2)}{\mu_1(T_1, P_1)} \cdot \left(\frac{\mu_{c1}}{\mu_{c2}} \right) \right]^K \quad (148)$$

em que:

$$\frac{\mu_{c,mix}}{\mu_{c1}} = \left(\frac{MM_{mix}}{MM_1} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P_{c,mix}}{P_{c,1}} \right)^{2/3} \cdot \left(\frac{T_{c,mix}}{T_{c,1}} \right)^{-1/6} \quad (149)$$

$$\frac{\mu_{c1}}{\mu_{c2}} = \left(\frac{MM_1}{MM_2} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P_{c,1}}{P_{c,2}} \right)^{2/3} \cdot \left(\frac{T_{c,1}}{T_{c,2}} \right)^{-1/6} \quad (150)$$

$$K = \frac{MM_{mix} - MM_1}{MM_2 - MM_1} \quad (151)$$

$$T_i = \frac{T \cdot T_{ci}}{T_{cx}} \quad i = 1, 2 \quad (152)$$

$$P_i = \frac{P \cdot P_{ci}}{P_{cx}} \quad i = 1, 2 \quad (153)$$

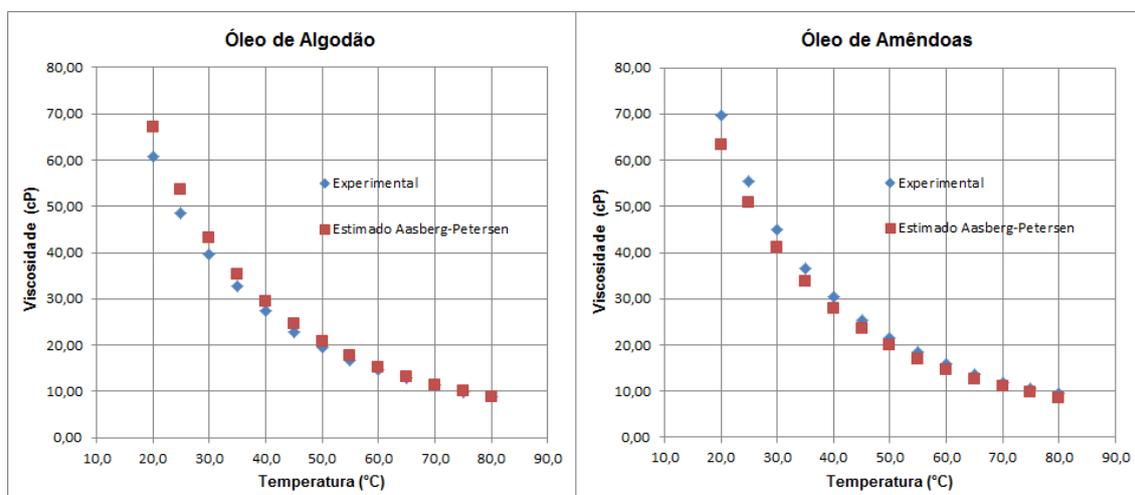
Todas as combinações possíveis de fluidos de referência foram testadas, e a combinação que apresentou menor erro percentual total foi a trilaurina (C 12:0) sendo o fluido de referência 1 e a trioleína (C 18:1) sendo o fluido de referência 2. Assim como o modelo Pedersen, o modelo Aasberg-Petersen não representou bem a viscosidade do óleo de mamona. Os fluidos de referência disponíveis são quimicamente muito diferentes dos ácidos graxos que compõem os triglicerídeos do óleo de mamona, que é rico em ácido ricinoleico.

O modelo não conseguiu representar também os óleos de babaçu e o óleo de coco. O expoente K da equação torna o modelo muito sensível a pequenas variações em seus parâmetros. Os óleos de babaçu e coco possuem ácidos graxos de cadeias mais curtas e saturadas que os demais óleos, fazendo com que os valores estimados de viscosidade se aproximassem dos valores experimentais dos óleos de referência mais leves, que são altos. Entretanto, o óleo de babaçu e o óleo de coco são pouco viscosos.

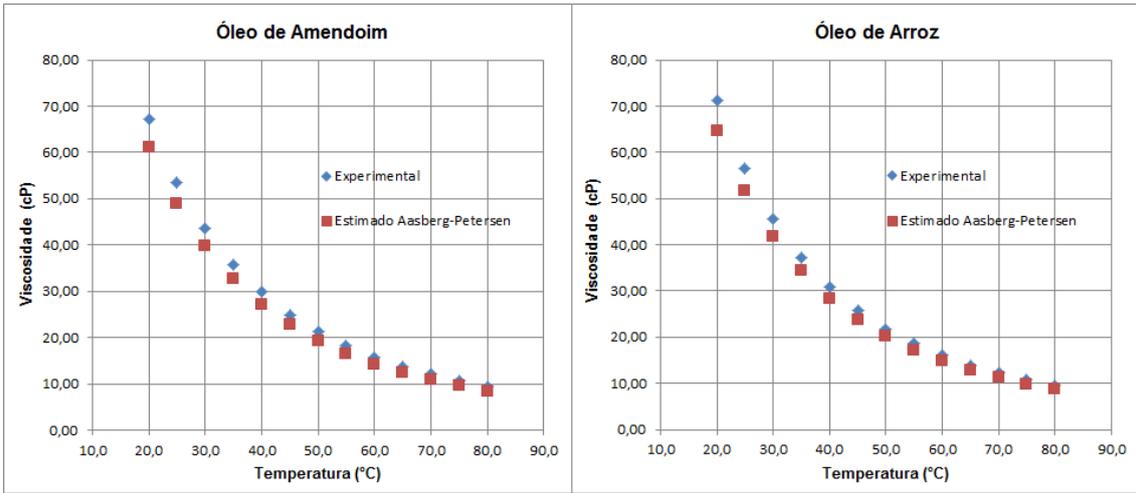
Para o óleo de linhaça, o modelo Aasberg-Petersen também não foi satisfatório, pois este óleo é rico em ácido linoleico (C 18:2) e linonêlico (C 18:3), que são menos viscosos que os ácidos graxos que formam os triglicerídeos usados como referência para os modelos.

Do Carmo et al. (2011) aplicaram os modelos Pedersen e Aasberg-Petersen para prever a viscosidade de óleos de biodiesel. Os melhores fluidos de referência correspondem os mesmos deste trabalho: Para o modelo Pedersen, o fluido de referência utilizado foi o oleato de metila (C 18:1); Para o modelo Aasberg-Petersen, o laureato de metila (C 12:0) e o oleato de metila (C 18:1).

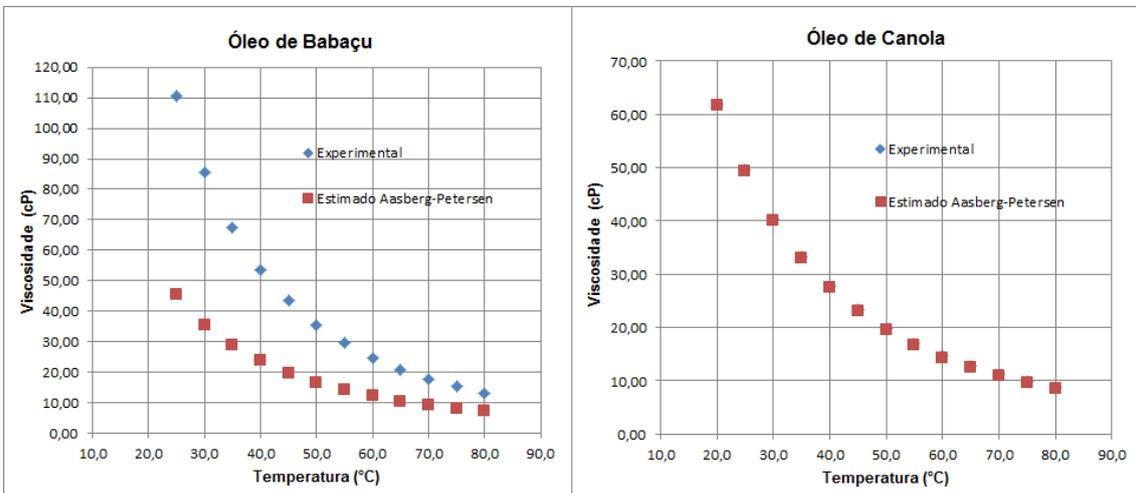
As figuras 4.113 a 4.127 mostram a comparação entre os resultados experimentais e os estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para os quinze óleos vegetais utilizando a trilaurina (C 12:0) como fluido de referência 1 e a trioléina (C 18:1) como fluido de referência 2.



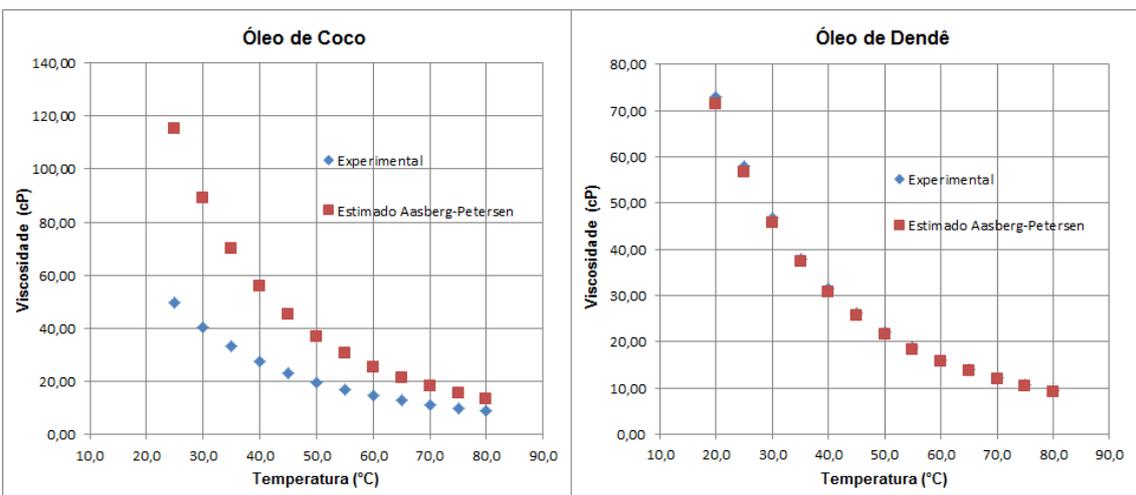
Figuras 4.114 e 4.115: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Algodão e o óleo de Amêndoas, respectivamente.



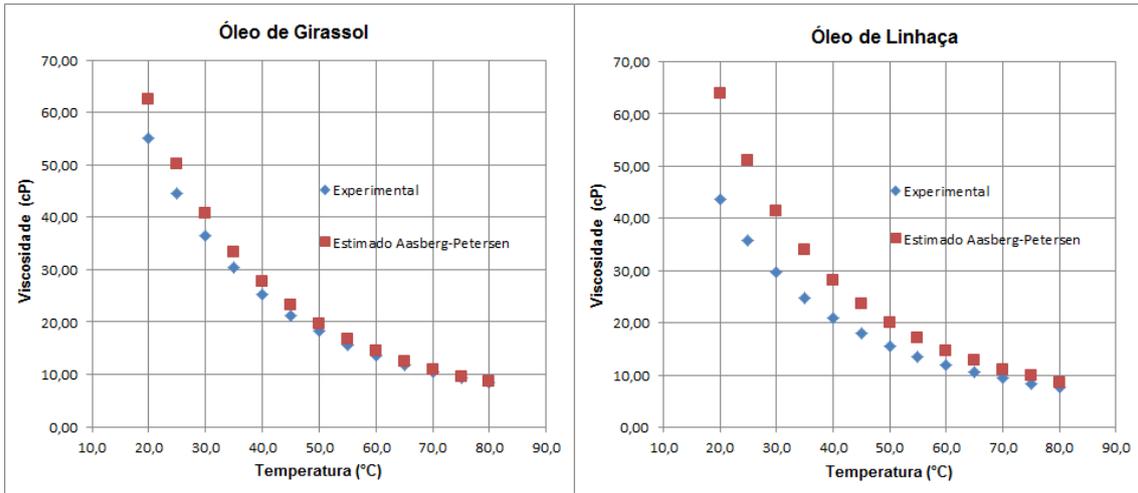
Figuras 4.116 e 4.117: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Amendoim e o óleo de Arroz, respectivamente.



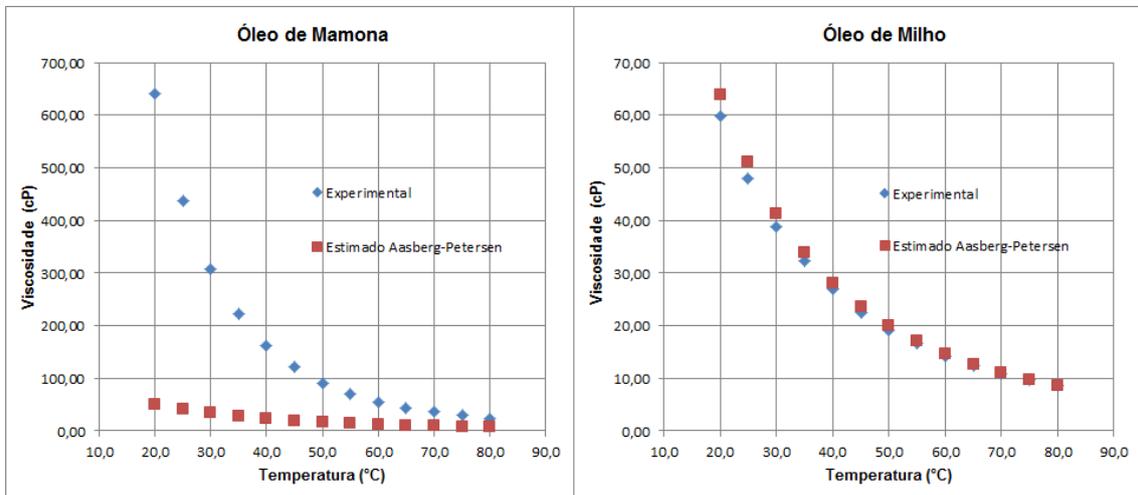
Figuras 4.118 e 4.119: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Babaçu e o óleo de Canola, respectivamente.



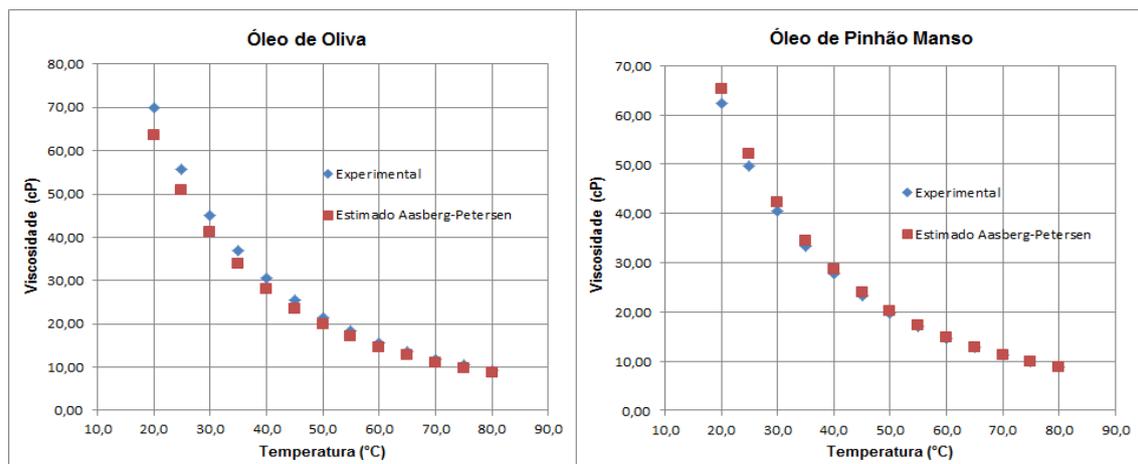
Figuras 4.120 e 4.121: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Coco e o óleo de Dendê, respectivamente.



Figuras 4.122 e 4.123: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Girassol e o óleo de Linhaça, respectivamente.



Figuras 4.124 e 4.125: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Mamona e o óleo de Milho, respectivamente.



Figuras 4.126 e 4.127: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Oliva e o óleo de Pinhão Manso, respectivamente.

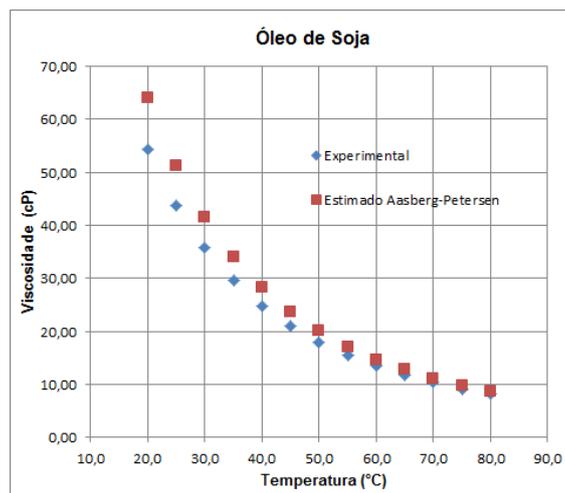


Figura 4.128: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Soja.

As tabelas seguintes apresentam os erros percentuais do modelo Aasberg-Petersen para os quinze óleos vegetais, utilizando a trilaurina (C 12:0) e a trioleína (C 18:1) como fluidos de referência.

Tabela 4.39: Erros Percentuais do modelo Aasberg-Petersen para os óleos de Algodão, Amêndoas, Amendoim, Arroz, Babaçu, Canola, Coco e Dendê, utilizando a trilaurina (C 12:0) e a trioleína (C 18:1) como fluidos de referência.

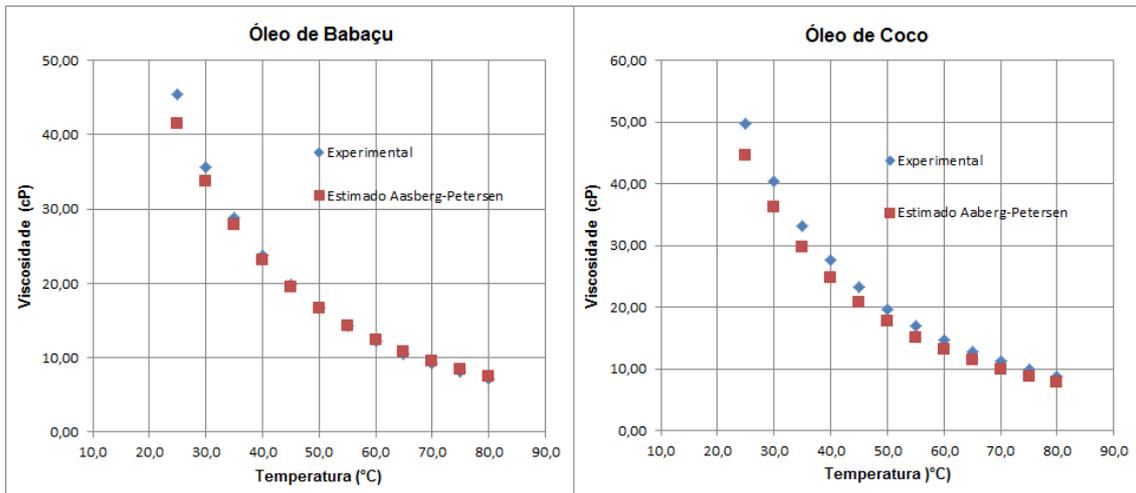
Erro Percentual Modelo Aasberg-Petersen (C 12:0 e C18:1)								
T (°C)	Algodão	Amêndoas	Amendoim	Arroz	Babaçu	Canola	Coco	Dendê
20,0	9,41	8,98	8,96	9,28		0,22		2,31
25,0	9,14	8,55	8,66	8,60	58,81	0,41	132,36	2,19
30,0	8,33	8,44	8,84	7,99	58,36	0,52	120,83	2,22
35,0	7,51	8,03	8,39	7,74	57,14	0,75	110,52	1,95
40,0	6,69	8,10	8,75	8,07	55,85	0,91	101,57	2,48
45,0	6,47	7,66	8,45	7,63	54,45	0,92	93,94	1,86
50,0	6,42	7,58	8,56	7,71	53,23	1,09	86,85	1,65
55,0	5,04	7,63	9,04	8,07	51,75	1,79	79,54	1,95
60,0	3,53	7,66	9,45	7,75	50,53	1,91	73,94	2,07
65,0	2,47	7,52	9,60	7,99	49,45	2,69	67,74	2,26
70,0	1,56	7,41	10,07	8,32	48,11	3,07	62,74	2,57
75,0	1,08	8,14	10,04	8,38	46,80	3,43	58,20	2,93
80,0	0,27	8,61	10,01	9,12	45,54	3,86	53,91	3,26
Média	5,22	8,02	9,14	8,20	52,50	1,66	86,84	2,28

Tabela 4.40: Erros Percentuais do modelo Aasberg-Petersen para os óleos de Girassol, Linhaça, Mamona, Milho, Oliva, Pinhão Manso e Soja, utilizando a trilaurina (C 12:0) e a trioleína (C 18:1) como fluidos de referência.

Erro Percentual Modelo Aasberg-Petersen (C 12:0 e C18:1)							
T (°C)	Girassol	Linhaça	Mamona	Minho	Oliva	Pinhão	Soja
20,0	13,69	46,44	92,05	6,57	8,96	4,70	17,87
25,0	12,28	43,15	90,57	6,30	8,67	4,75	17,40
30,0	11,45	39,40	88,99	6,48	8,41	3,86	16,08
35,0	9,97	37,22	87,33	5,26	8,59	3,61	15,09
40,0	9,34	34,44	85,48	4,52	8,21	3,49	14,25
45,0	9,36	31,52	83,50	4,68	7,35	2,72	13,05
50,0	8,26	28,77	81,34	4,06	7,38	2,70	11,65
55,0	7,69	26,38	79,44	3,03	7,35	1,91	10,51
60,0	6,05	24,01	77,23	2,96	6,59	1,73	9,72
65,0	5,60	21,79	75,09	1,70	6,23	1,08	8,86
70,0	4,42	19,22	73,00	1,57	6,47	0,23	7,63
75,0	3,64	17,16	70,76	0,74	6,43	0,13	6,88
80,0	2,48	14,82	68,73	0,15	6,66	0,94	5,81
Média	8,02	29,56	81,04	3,69	7,48	2,45	11,91

Conforme pode ser observado nas tabelas de erros e nas figuras, o comportamento da viscosidade com a temperatura não é bem representado pelo modelo Aasberg-Petersen para os óleos de babaçu, coco e linhaça quando os fluidos de referência são a trilaurina (C 12:0) e a trioleína (C18:1). Entretanto, trocando os óleos de referência para a tricaprilina (C 8:0) e a trilinolenina (C 18:3) para o babaçu e o coco, o modelo se torna satisfatório, com desvio percentual médio de 3,0% para o babaçu e de 10% para o coco. O óleo de linhaça, por sua vez, apresenta uma estimativa mais aproximada quando os fluidos de referência são a trimiristina (C 14:0) e a trilinoleína (C 18:2), com erro percentual médio de 8,9%.

As figuras 4.129 a 4.131 apresentam os resultados para os óleos de babaçu, coco e linhaça ao serem escolhidas outras combinações de fluidos de referência. Isso mostra que os modelos Pedersen e Aasberg-Petersen dependem do fluido de referência.



Figuras 4.129 e 4.130: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para os óleos de Babaçu e Coco, respectivamente, utilizando a tricaprilina (C 8:0) e a trilinolenina (C 18:3) como fluidos de referência.

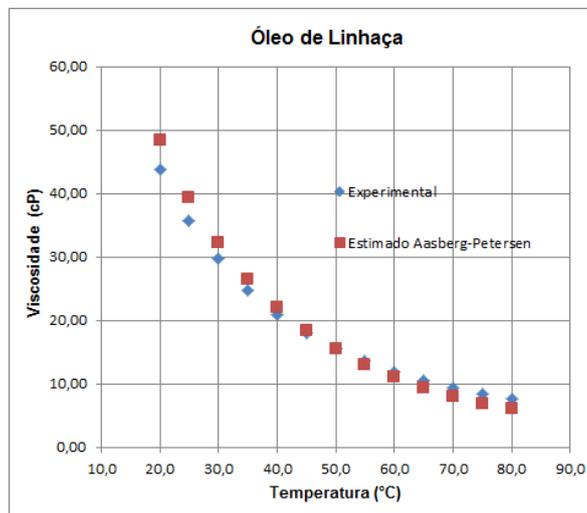


Figura 4.131: Comparação dos valores experimentais com os valores estimados pelo modelo Aasberg-Petersen para o óleo de Linhaça, utilizando a trimiristina (C 14:0) e a trilinoleína (C 18:2) como referência.

4.3.7 – Modelo Ceriani (2007)

O modelo que relaciona a viscosidade dinâmica μ (cP) do triglicerídeo com a temperatura absoluta Kelvin (K) é dado por:

$$\mu_{TAG} = \mu_{CH_2 - CH - CH_2} + 3\mu_{COO} + 3\mu_{CH_3} + 3p\mu_{CH_2} + 6p'\mu_{CH} \quad (154)$$

Cada grupamento μ_i é dado por:

$$\ln \mu_i = \sum_i^n N_i \left(A_{1i} + \frac{B_{1i}}{T} - C_{1i} \ln T - D_{1i} T \right) + \left[MM \sum_i^n N_i \left(A_{2i} + \frac{B_{2i}}{T} - C_{2i} \ln T - D_{2i} T \right) \right] \quad (155)$$

N_i : Número de grupamentos i na molécula;

MM : Massa Molecular no composto graxo (No caso de óleos vegetais, MM é a massa molar média dos triglicerídeos puros que compõem o óleo, ponderados por suas frações molares);

A_{1i} , B_{1i} , C_{1i} , D_{1i} , A_{2i} , B_{2i} , C_{2i} e D_{2i} : Parâmetros obtidos através da regressão de dados experimentais.

Os valores p e p' são dados por:

$$p = \sum_j^n x_j (NC_j - 2 - 2ND_j) \quad (156)$$

$$p' = \sum_j^n x_j ND_j \quad (157)$$

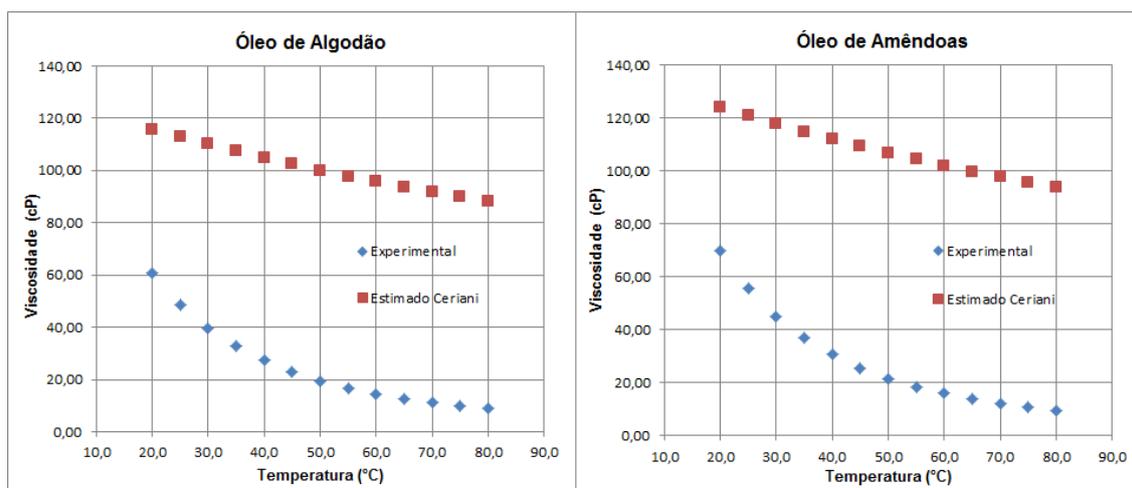
NC_j : Número de carbonos;

ND_j : Número de duplas ligações de cada ácido graxo que compõe o triglicerídeo.

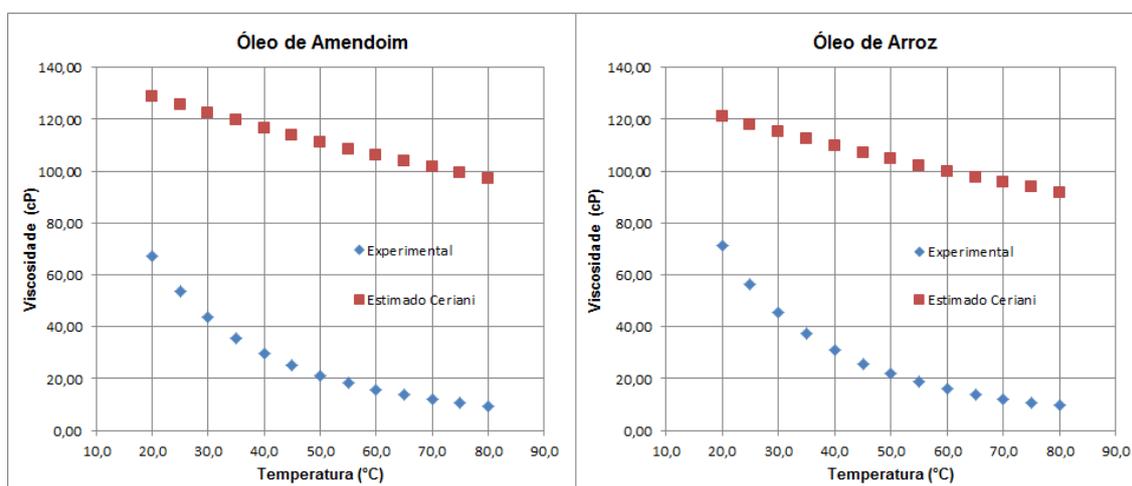
Para possuírem sentido físico, os valores de p e p' são arredondados para os valores inteiros mais próximos. A tabela a seguir apresenta os parâmetros A_{1i} , B_{1i} , C_{1i} , D_{1i} , A_{2i} , B_{2i} , C_{2i} e D_{2i} utilizados neste modelo. Os gráficos 4.132 a 4.146 mostram a comparação entre os resultados experimentais e os estimados pelo modelo Ceriani para os quinze óleos vegetais.

Tabela 4.41: Parâmetros da Contribuição de Grupo Ceriani para a previsão da viscosidade.

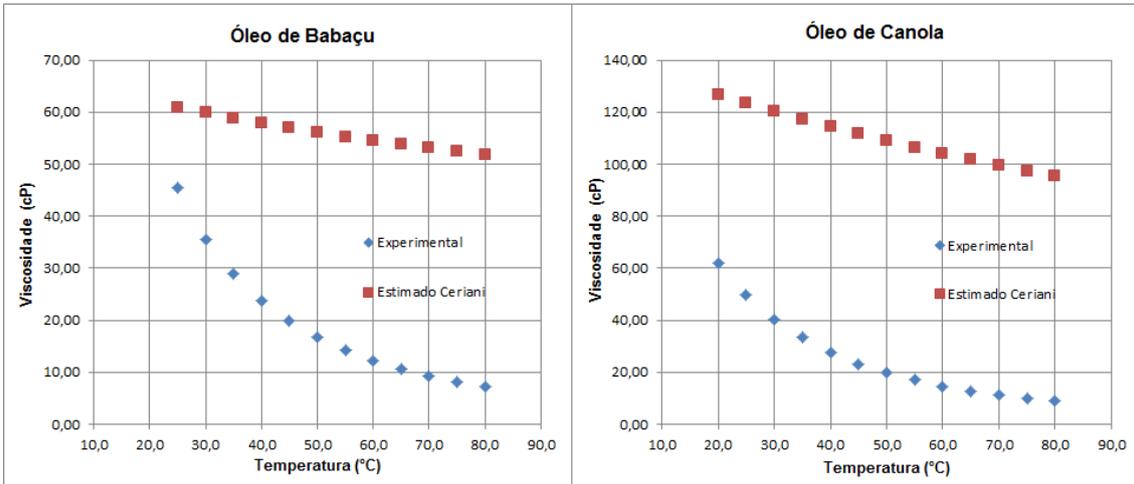
Grupamento	A1	B1	C1	D1	A2	B2	C2	D2
CH3	-0,2579	210,6	0,2275	-0,00389	0,000423	-0,0466	-0,00037	6,24E-06
CH2	-0,1300	70,688	-0,0271	0,000449	0,000018	-0,0175	0,000038	-6,36E-07
CH=	49,8378	-1759,1	8,1803	0,00867	0,000307	0,1681	0,000247	-2,06E-06
OH	-8,6357	2483,6	0,0092	-0,00012	0,00856	0,0317	-0,00023	4,03E-06
COO	-828,40	25192,6	-140,8	0,2041	1,0924	-32,5558	0,1852	-0,00026
CH2-CH-CH2	1997,2	-56987,6	343,1	-0,5253	-2,8043	81,0608	-0,47675	0,000687



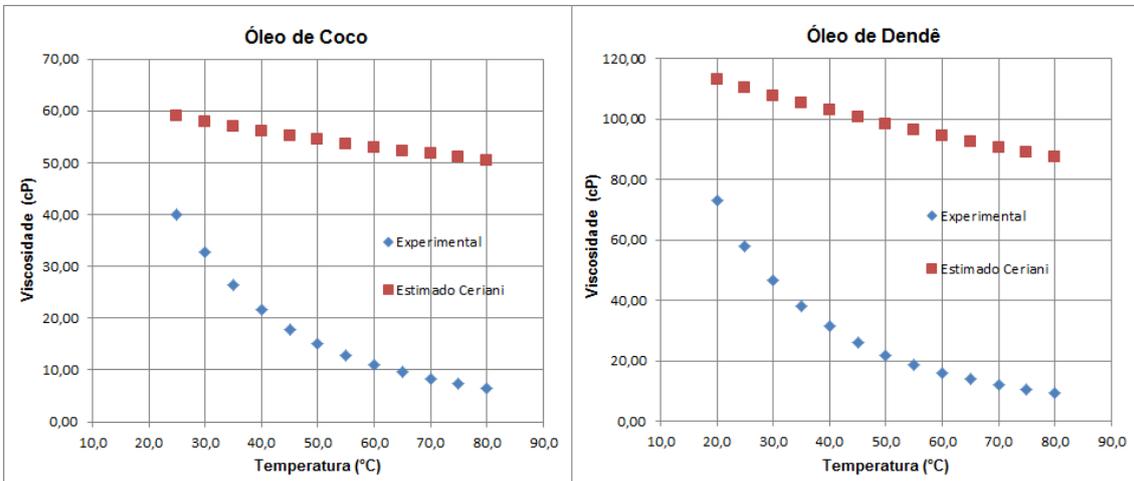
Figuras 4.132 e 4.133: Comparação entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo Ceriani para os óleos de Algodão e Amêndoas, respectivamente.



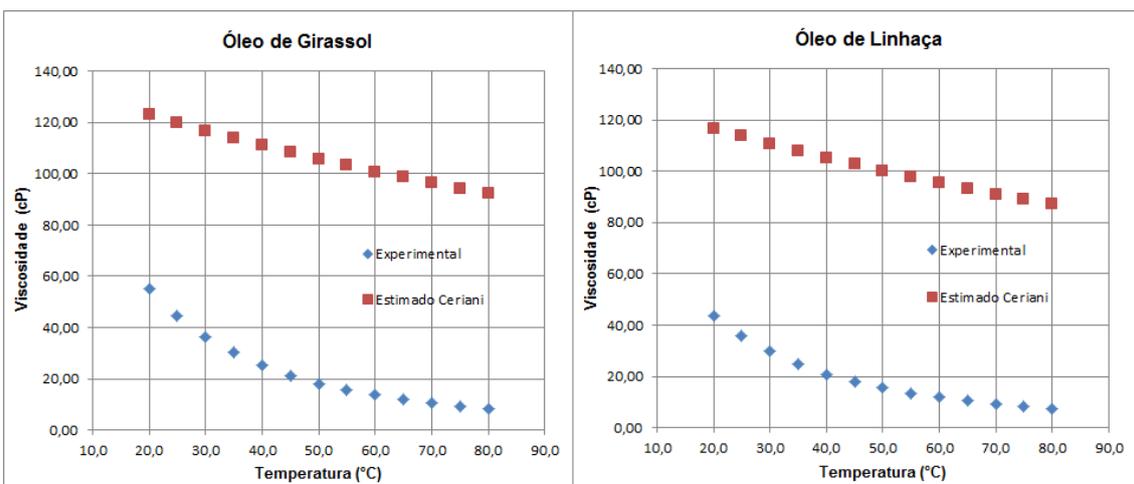
Figuras 4.134 e 4.135: Comparação entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo Ceriani para os óleos de Amendoim e Arroz, respectivamente.



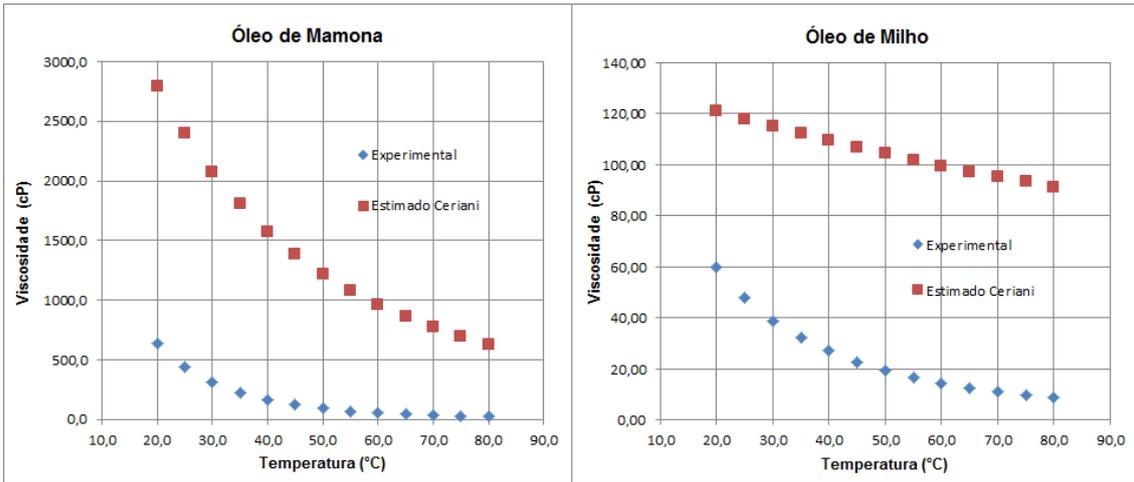
Figuras 4.136 e 4.137: Comparação entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo Ceriani para os óleos de Babaçu e Canola, respectivamente.



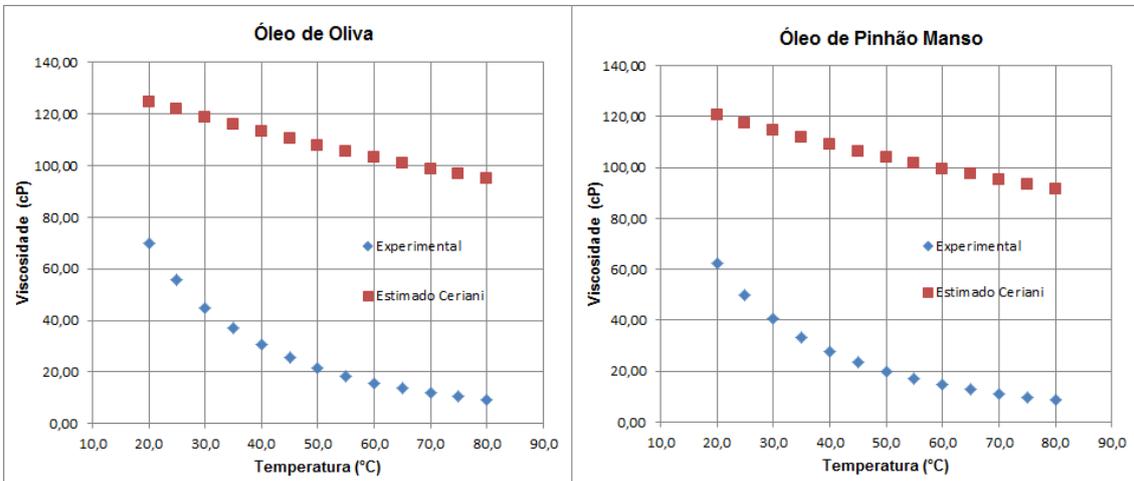
Figuras 4.138 e 4.139: Comparação entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo Ceriani para os óleos de Coco e Dendê, respectivamente.



Figuras 4.140 e 4.141: Comparação entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo Ceriani para os óleos de Girassol e Linhaça, respectivamente.



Figuras 4.142 e 4.143: Comparação entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo Ceriani para os óleos de Mamona e Milho, respectivamente.



Figuras 4.144 e 4.145: Comparação entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo Ceriani para os óleos de Oliva e Pinhão Manso, respectivamente.

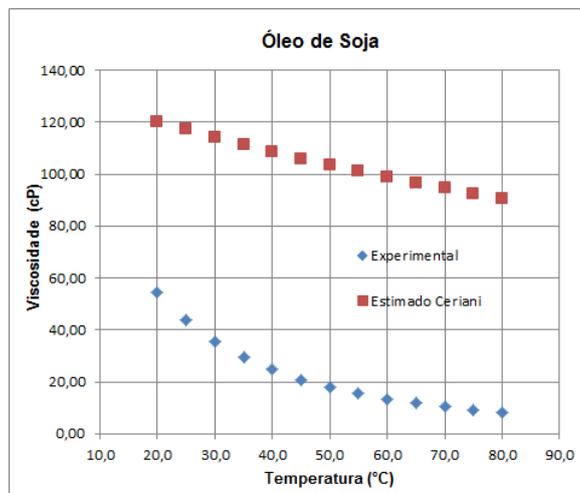


Figura 4.146: Comparação entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo Ceriani para o óleo de Soja.

A contribuição de grupo Ceriani não representa bem o comportamento da viscosidade de óleos vegetais com a temperatura. O modelo superestima os valores de viscosidade. Além disso, o erro percentual aumenta com a temperatura, evidenciando que não só os parâmetros como também a forma da equação não são apropriados. As tabelas seguintes apresentam os erros percentuais do modelo Ceriani.

Tabela 4.42: Erros Percentuais do modelo Ceriani para os óleos de Algodão, Amêndoas, Amendoim, Arroz, Babaçu, Canola, Coco e Dendê.

Erros Percentuais do modelo Ceriani								
T (°C)	Algodão	Amêndoas	Amendoim	Arroz	Babaçu	Canola	Coco	Dendê
20,0	90,28	77,4	92,32	69,8		104,5		54,77
25,0	132,10	117,3	134,7	108,9	34,02	148,4	47,8	90,5
30,0	177,66	161,7	181,1	153,3	68,05	197,9	76,9	130,8
35,0	228,15	212,5	235,1	202,2	103,91	252,7	115,8	177,2
40,0	283,55	267,1	291,6	254,4	143,74	313,3	159,5	226,4
45,0	346,68	329,4	356,5	315,0	187,29	380,4	209,6	285,0
50,0	416,43	395,8	425,1	378,8	236,40	452,5	262,0	348,0
55,0	483,73	466,91	496,6	446,2	287,87	526,8	318,5	414,1
60,0	554,04	543,49	573,4	522,9	345,71	609,9	381,3	486,5
65,0	631,17	626,74	656,9	601,2	409,34	693,19	447,4	563,8
70,0	713,54	715,32	742,6	683,5	474,67	784,27	519,3	645,4
75,0	803,69	801,13	837,6	773,0	544,30	880,32	596,6	731,6
80,0	889,78	893,25	937,9	860,1	618,42	980,15	674,2	822,7
Média	442,37	431,39	458,57	413,02	287,81	486,48	317,42	382,83

Tabela 4.43: Erros Percentuais do modelo Ceriani para os óleos de Girassol, Linhaça, Mamona, Milho, Oliva, Pinhão Manso e Soja.

Erros Percentuais do modelo Ceriani							
T (°C)	Girassol	Linhaça	Mamona	Milho	Oliva	Pinhão	Soja
20,0	123,3	167,5	334,9	102,0	78,55	93,3	121,2
25,0	168,46	218,62	447,5	145,7	118,45	136,2	168,6
30,0	220,16	273,00	574,1	196,0	163,67	182,2	219,5
35,0	275,03	336,09	712,7	247,9	212,94	235,2	276,6
40,0	337,88	401,95	870,5	306,1	269,64	294,3	339,6
45,0	409,22	471,17	1043	373,5	334,54	356,2	406,4
50,0	480,87	544,60	1235	443,0	401,34	427,0	477,0
55,0	560,37	623,19	1414	515,1	474,07	499,1	553,5
60,0	637,69	705,12	1620	597,9	557,47	580,0	636,7
65,0	727,45	790,88	1825	677,3	644,60	662,9	724,3
70,0	815,93	876,36	2029	769,9	732,63	748,70	813,2
75,0	911,71	967,95	2248	861,1	828,33	843,10	910,1
80,0	1007,47	1058,63	2453	955,3	926,45	937,62	1008,0
Média	513,50	571,93	1292,94	476,21	441,74	461,22	511,89

Capítulo 5 – Conclusões e Sugestão

- As medidas experimentais de densidade e de viscosidade foram realizadas para os vários óleos vegetais estudados e foi verificado o comportamento dessas propriedades com relação a temperatura. Ambas decrescem com o aumento da temperatura.
- O comportamento da densidade em relação à temperatura é linear. O coeficiente angular de todas as retas é o mesmo, com o aumento da temperatura, os valores das densidades dos óleos decrescem a uma mesma taxa. Embora a densidade do óleo a uma determinada temperatura dependa das características do óleo, a variação da densidade com a temperatura não depende.
- O modelo de Vogel deveria ser bastante eficaz, pois os parâmetros A, B e C são ajustáveis para cada espécie, de forma a se adaptar com os resultados experimentais. Não é um modelo capaz de prever o comportamento da viscosidade da substância baseado somente em suas propriedades físicas.
- O modelo para o cálculo da viscosidade de misturas de Grunberg-Nissan representa bem o comportamento da viscosidade dos óleos vegetais, mostrando que a composição do óleo influencia em sua viscosidade.
- O modelo ASTM, assim como o modelo Vogel, faz uma boa estimativa do comportamento da viscosidade com a temperatura. Todavia, este modelo também faz uso de dados experimentais para ajustar a curva em vez de prever o comportamento a partir das propriedades do óleo.
- O modelo Dutt não é capaz de prever o comportamento da viscosidade com a temperatura para os óleos vegetais quando é utilizada a metodologia de contribuição de grupo de Constantinou-Gani e a metodologia de contribuição de grupo de Marrero-Gani para a estimativa da temperatura do ponto de bolha desses óleos. Uma possível explicação seja o fato de essas contribuições de grupo superestimarem os pontos de ebulição.
- No modelo de Pedersen, o melhor fluido de referência para óleos pouco viscosos foi a Trilinoleína (C 18:2), enquanto que para os mais viscosos (com exceção da mamona) foi a trioleína (C 18:1).
- No modelo de Aasberg-Petersen, os melhores fluidos de referência foram a trilaurina (C12:0) e a trioleína (C 18:1), com exceção do babaçu, coco, linhaça e mamona. Para o babaçu e o coco, os melhores fluidos de referência foram a

tricaprilina (C 8:0) e trilinolenina (C 18:3) e para a linhaça foram a trimiristina (C14:0) e a trilinoleína (C 18:2).

- Tanto o modelo de Pedersen como o modelo Aasberg-Petersen não representaram bem a viscosidade do óleo de mamona. Os fluidos de referência disponíveis são quimicamente muito diferentes dos ácidos graxos que compõem os triglicerídeos do óleo de mamona.
- Os modelos não conseguiram representar também os óleos de babaçu e o óleo de coco. O expoente K da equação torna o modelo muito sensível a pequenas variações em seus parâmetros. Os óleos de babaçu e coco possuem ácidos graxos de cadeias mais curtas e saturadas que os demais óleos, fazendo com que os valores estimados de viscosidade se aproximassem dos valores experimentais dos óleos de referência mais leves que são altos.
- Para o óleo de linhaça, o modelo Aasberg-Petersen também não foi satisfatório, pois este óleo é rico em ácido linoleico (C 18:2) e linonêlico (C 18:3), que são menos viscosos que os ácidos graxos que formam os triglicerídeos usados como referência para os modelos.
- O comportamento da viscosidade com a temperatura não é bem representado pelo modelo Aasberg-Petersen para os óleos de babaçu, coco e linhaça quando os fluidos de referência são a trilaurina (C 12:0) e a trioleína (C18:1). Ao trocar os óleos de referência para a tricaprilina (C 8:0) e a trilinolenina (C 18:3) para o babaçu e o coco, o modelo se torna satisfatório, com desvio percentual médio de 3,0% para o babaçu e de 10% para o coco. O óleo de linhaça, por sua vez, apresenta uma estimativa mais aproximada quando os fluidos de referência são a trimiristina (C 14:0) e a trilinoleína (C 18:2), com erro percentual médio de 8,9%.
- A contribuição de grupo Ceriani não representa bem o comportamento da viscosidade de óleos vegetais com a temperatura. O modelo superestima os valores de viscosidade. Além disso, o erro percentual aumenta com a temperatura, evidenciando que não só os parâmetros como também a forma da equação não são apropriados. As tabelas seguintes apresentam os erros percentuais do modelo Ceriani.
- Sugestões para trabalhos futuros realizar medidas experimentais da viscosidade e da densidade de óleos vegetais variando a pressão.

I – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASBERG-PEDERSEN K., KNUDSEN K., FREDENSLUND A. **Prediction of Viscosities of Hydrocarbon Mixtures.** Fluid Phase Equilibria, 1991;70:293-308.

ABRAMOVIČ, H., KLOFUTAR, C.. **The Temperature Dependence of Dynamic Viscosity for Some Vegetable Oils.**Acta Chim. Slov. 1998; Vol. 45, nº1, 69 – 77.

ALLEN, C.A.W., WATTS, K.C., ACKMAN, R.G., PEGG, M.J.. **Predicting the Viscosity of Biodiesel Fuels from Their Fatty Acid Ester Composition.** Fuel, 1999, 78, 1319–1326.

AZIAN, M.N., KAMAL A.A.M., PANAU F., TEN, W.K.. **Viscosity Estimation of Triacylglycerols and of Some Vegetable Oils, based on Their Triacylglycerol Composition.**JAOCS, 2001, Vol. 78, nº 10.

BROCK, J., NOGUEIRA, M.R., Cláudio ZAKRZEWSKI, C., CORAZZA, F.C., CORAZZA, M.L., OLIVEIRA, J.V.. **Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2008; nº 28 (3), 564 – 570.

CARMO F.R., SOUSA JR, P.M., SNATIAGO-AGUIAR, R.S., DE SANT'ANA, H.B.. **Development of a New Model for Biodiesel Viscosity Prediction Based on the Principle of Corresponding State.** Fuel, 2011;

CERIANI, R., GONÇALVES, C.B., RABELO, J., CARUSO, M., CUNHA, A.C.C., CAVALIERI, F.W., et al. **Group Contribution Model for Predicting Viscosity of Fatty Compounds.** Journal of Chemical Engineering Data, 2007; 52:1846 – 1853.

CERIANI, R., PAIVA, F.R., GONÇALVES, C.B., BATISTA, E.A., MEIRELLES A.J.A. **Densities and Viscosities of Vegetable Oils of Nutritional Value.** Journal of Chemical Engineering Data, 2008, 53, 1846–1853.

CERIANI, R., PAIVA, F.R., GONÇALVES, C.B., COUTINHO, J.A.P..**Prediction of Viscosities of Fatty Compounds and Biodiesel by Group Contribution.** Energy Fuels, 2011; Nº 25, 3712 – 3717.

CONSTANTINO, L., GANI, R..**New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds.**AIChE Journal, 1994,Vol. 40, nº 10, 1697 – 1710.

CONSTANTINO, L., GANI, R., O'CONNELL, J.P..**Estimation of the acentric factor and liquid molar volume at 298K using a new group contribution method.**Fluid Phase Equilibria 1995;103:11 – 22.

DEMIRBAS, A..**Relationships Derived From Physical Properties of Vegetable Oil and Biodiesel Fuels.**JAOCS, 1997, Vol. 74, nº 10.

EITEMAN, M.A., GOODRUM J.W.. **Density and Viscosity of Low Molecular Weight Triglycerides and Their Mixtures.** JAOCS, 1994; Vol. 71, nº 11, 1261 – 1265.

FASINA, O.O., HALLMAN, H., CRAIG-SCHMIDT, M., CLEMENTS, C.. **Predicting Temperature-Dependence Viscosity of Vegetable Oils from Fatty Acid Composition.** Journal Am. Oil Chem. Soc. 2006, 83, 899 – 903.

FASINA, O.O., CRAIG-SCHMIDT, M., COLLEY, Z., HALLMAN, H.. **Predicting Melting Characteristics of Vegetable Oils from Fatty Acid Composition.** LWT - Food Science and Technology, 2008, 41, 1501 – 1505.

FASINA, O.O., COLLEY, Z.. **Viscosity and Specific Heat of Vegetable Oils as a Function of Temperature: 35°C to 180°C.** International Journal of Food Properties, 2008; n° 11, 738-746.

GARCIA, D.S..**Estimativa da Viscosidade de Frações do Petróleo.** Tese de Mestrado, UFRJ, Escola de Química, 2005.

GOODRUMJ. W., EICTCMAN M. A. **Physical Properties of Low Molecular Weight Triglycerides and Their Mixtures.** Bioresource Technology 1996; 55-60.

GOODRUMJ. W.. **Rapid Measurements of Boiling Point and Vapor Pressure of Short-Chain Triglycerides by Thermogravimetric Analysis.** JAOCS, 1997; Vol. 74, n° 8.

GOODRUMJ. W., GELLER. **Rapid Thermogravimetric Measurements of Boiling Points and Vapor Pressure of Saturated Medium- and Long-Chain Triglycerides.** Bioresource Technology, 2002; 84: 75 – 80.

GOODRUMJ. W.. **Volatility and Boiling Points of Biodiesel from Vegetable Oils and Tallow.** Biomass & Bioenergy, 2002; 22: 205 – 211.

GRUNBERG L., NISSAN A.H.. **Mixture Law for Viscosity.** Nature, 1949; 164:799-800.

HALVORSEN, J.D., MAMMEL, W.C., CCLEMENTS, L.D.. **Density Estimation for Fatty Acids and Vegetable Oils.**JAOCS, 1993; Vol. 70, n° 9.

ISDALE, J.D., MACGILLIVARY, J.C., CARTWRIGHT, G.. **Prediction of viscosity of organic liquid mixtures by a group contribution method.** National Engineering Laboratory Report, East Kilbride, Glasgow, Scotland; 1985.

MAKKAR, H.P.S., KUMAR, V., OYELEYE, O.O., AKINLEYE, A.O., ESCALANTE, M.A.A., BECKER, K..**Jatropha Platyphylla, a New Non-Toxic Jatropha Species.Physical Properties and Chemical Constituents Including Toxic and Antinutritional Factors of Seeds.**Food Chemistry, 2010; 125:63 – 71.

MARRERO, J., GANI, R..**Group-Contribution Based Estimation of Pure Component Properties.** Fluid Phase Equilibria 2001;183-184:183 – 208.

NOUREDDINI, H., TEOH, B. C., **Viscosities of Vegetable Oils and Fatty Acids.** Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications, 1992, JAOCS, Vol. 69, n° 12, 1184 – 1188.

NOUREDDINI, H., TEOH, B. C., **Viscosities of Vegetable Oils and Fatty Acids.**Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications, 1992, JAOCS, Vol. 69, n° 12, 1189 – 1191.

PEDERSEN, K.S., FREDENSLUND, A..**An Improved Corresponding States Model for the Prediction of Oil and Gas Viscosities and Thermal Conductivities.** Chemical Engineering Science, 1987; 42:182-6.

PRATAS, M.J., FREITAS, S., OLIVEIRA, M.B., MONTEIRO, S.C., LIMA, A.S., COUTINHO, J.A.P.**Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters.**Journal of Chemical Engineering Data 2010; 55:3983-90.

RABELO, J., BATISTA, E., CAVALERI, F.W., MEIRELLES, A.J.A..**Viscosity Prediction for Fatty Systems.** JAOCS, 2000, Vol. 77, nº 12, 1255 – 1262.

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

VALERI, D., MEIRELLES, A.J.A.. **Viscosities of Fatty Acids, Triglycerides, and Their Binary Mixtures.** JAOCS, 1997, Vol. 74, nº 10.

VENKATACHALAM, M., SATH, S.K. **Chemical Composition of Selected Edible Nut Seeds.** Journal Agric. Food Chem. 2006; 54, 4705-4714.

ZAMBIAZI, R.C., PRZYBYLSKI, R., ZAMBIAZI, M.W., MENDONÇA, C.B..**Fatty Acid Composition of Vegetable Oil and Fats.** B.CEPPA, Curitiba, V. 25, nº 1, p. 111 – 120, jan./jun. 2007.

Sites de internet visitados:

http://www.engineeringtoolbox.com/oil-melting-points-d_1088.html- Informações sobre os pontos de fluidez dos óleos vegetais, acessado em 16 de julho de 2012.

http://www.ehow.com/list_7204901_properties-jatropha-oil.html- Informações sobre as propriedades do óleo de mamona, acessado em 16 de julho de 2012.

II – Anexo: Rotinas Matlab

Serão apresentados neste anexo os programas computacionais empregados para calcular as propriedades que foram apresentadas no capítulo 4.

Cálculo do Ponto de Fluidez utilizando a regra de mistura de Orbey e Sandler:

```
function [Mm] = melting(i)
%Carregando valores de propriedades críticas dos fragmentos
fid = fopen('MBTPVLW.txt');
A = fscanf(fid, '%g %g %g %g %g %g %g' , [7 inf]);
fclose (fid);
A = A';

%Carregando valores de fração molar de cada óleo
%Cada coluna está relacionada a um óleo
%Cada linha de uma coluna é a fração molar de um ácido graxo no óleo
fid = fopen('oils.txt');
X = fscanf(fid, '%g %g %g' , [15
inf]);
fclose (fid);
X = X';

%Associando as colunas do arquivo txt às respectivas propriedades.
%Cada linha da coluna está relacionada a um ácido graxo
Tm = A(:,1);

%Valores para o fragmento do glicerol
%Associa-se a três ácidos para formar um triacilglicerol
Mgli = 2.2049;

%Constantes do modelo Marrero-Gani
Tm0 = 102.425;

%Cálculo dos Volumes Críticos de cada triacilglicerol montado
res = 0;
M3 = 0;

for k = 1:22
    for l = 1:22
        for m = 1:22
            M1 = Mgli+Tm(k)+Tm(l)+Tm(m);
            M2 = Tm0*log(M1);
            M3 = M3+(X(k,i)*X(l,i)*X(m,i)*M2^3);
            Mm = M3^(1/3);
            res = res + X(k,i)*X(l,i)*X(m,i);

        end
    end
end

res

fprintf ('Mm = %.10g\n',Mm)

end
```

Cálculo do Ponto de Ebulição utilizando a regra de mistura de Orbey e Sandler:

```
function [Bm] = boiling(i)
%Carregando valores de propriedades críticas dos fragmentos
fid = fopen('MBTPVLW.txt');
A = fscanf(fid, '%g %g %g %g %g %g %g' , [7 inf]);
fclose (fid);
A = A';

%Carregando valores de fração molar de cada óleo
%Cada coluna está relacionada a um óleo
%Cada linha de uma coluna é a fração molar de um ácido graxo no óleo
fid = fopen('oils.txt');
X = fscanf(fid, '%g %g %g' , [15
inf]);
fclose (fid);
X = X';

%Associando as colunas do arquivo txt às respectivas propriedades.
%Cada linha da coluna está relacionada a um ácido graxo
Tb = A(:,2);

%Valores para o fragmento do glicerol
%Associa-se a três ácidos para formar um triacilglicerol
Bgli = 2.4483;

%Constantes do modelo Constantinou-Gani
Tb0 = 204.359;

%Cálculo do Boiling Point de cada triacilglicerol montado
res = 0;
B3 = 0;

for k = 1:22
    for l = 1:22
        for m = 1:22
            B1 = Bgli+Tb(k)+Tb(l)+Tb(m);
            B2 = Tb0*log(B1);
            B3 = B3+(X(k,i)*X(l,i)*X(m,i)*B2^3);
            Bm = B3^(1/3);
            res = res + X(k,i)*X(l,i)*X(m,i);

        end
    end
end

res

fprintf ('Bm = %.10g\n',Bm)

end
```

Cálculo do Volume Crítico pela regra de mistura de Lee- Kesler:

```
function [Vcm] = volumelk2(i)
%Carregando valores de propriedades críticas dos fragmentos
fid = fopen('MBTPVLW.txt');
A = fscanf(fid, '%g %g %g %g %g %g %g' , [7 inf]);
fclose (fid);
A = A';

%Carregando valores de fração molar de cada óleo
%Cada coluna está relacionada a um algo
%Cada linha de uma coluna é a fração molar de um ácido graxo no óleo
fid = fopen('oils.txt');
X = fscanf(fid, '%g %g %g' , [15
inf]);
fclose (fid);
X = X';

%Associando as colunas do arquivo txt às respectivas propriedades.
%Cada linha da coluna está relacionada a um ácido graxo
Vc = A(:,5);

%Valores para o fragmento do glicerol
%Associa-se a três ácidos para formar um triacilglicerol
Vgli = 143.05;

%Constantes do modelo Marrero-Gani
Vc0 = -4.350;

%Cálculo dos Volumes Críticos de cada triacilglicerol montado
res = 0;
Vcm = 0;
for k = 1:22
    for l = 1:22
        for m = 1:22
            for n = 1:22
                for o = 1:22
                    for p = 1:22
                        Vci = Vgli+Vc(k)+Vc(l)+Vc(m)+Vc0;
                        Vcj = Vgli+Vc(n)+Vc(o)+Vc(p)+Vc0;
                        Vcij = ((Vci^(1/3)+Vcj^(1/3))^3)/8;
                        Vcm = Vcm + X(k,i)*X(l,i)*X(m,i)*X(n,i)*X(o,i)*X(p,i)*Vcij;
                        res = res + X(k,i)*X(l,i)*X(m,i)*X(n,i)*X(o,i)*X(p,i);
                    end
                end
            end
        end
    end
end
res

fprintf ('Vcm = %.10g\n',Vcm)

end
```

Cálculo da Temperatura Crítica por Lee-Kesler:

```
function [Tcm] = templk2(i)
%Carregando valores de propriedades críticas dos fragmentos
fid = fopen('MBTPVLW.txt');
A = fscanf(fid, '%g %g %g %g %g %g %g' , [7 inf]);
fclose (fid);
A = A';

%Carregando valores de fração molar de cada óleo
%Cada coluna está relacionada a um algo
%Cada linha de uma coluna é a fração molar de um ácido graxo no óleo
fid = fopen('oils.txt');
X = fscanf(fid, '%g %g %g' , [15
inf]);
fclose (fid);
X = X';

%Associando as colunas do arquivo txt às respectivas propriedades.
%Cada linha da coluna está relacionada a um ácido graxo
Tc = A(:,3);
Vc = A(:,5);

%Valores para o fragmento do glicerol
%Associa-se a três ácidos para formar um triacilglicerol
Tgli = 11.0170;
Vgli = 143.05;

%Constantes do modelo Marrero-Gani
Tc0 = 181.128;
Vc0 = -4.350;

%Cálculo dos Volumes Críticos de cada triacilglicerol montado
res = 0;
Vcm = 0;
Tcm1 = 0;
for k = 1:22
    for l = 1:22
        for m = 1:22
            for n = 1:22
                for o = 1:22
                    for p = 1:22
                        Vci = Vgli+Vc(k)+Vc(l)+Vc(m)+Vc0;
                        Vcj = Vgli+Vc(n)+Vc(o)+Vc(p)+Vc0;
                        Vcij = ((Vci^(1/3)+Vcj^(1/3))^3)/8;
                        Vcm = Vcm + X(k,i)*X(l,i)*X(m,i)*X(n,i)*X(o,i)*X(p,i)*Vcij;
                        res = res + X(k,i)*X(l,i)*X(m,i)*X(n,i)*X(o,i)*X(p,i);
                        Ti = Tgli+Tc(k)+Tc(l)+Tc(m);
                        Tj = Tgli+Tc(n)+Tc(o)+Tc(p);
                        Tci = Tc0*log(Ti);
                        Tcj = Tc0*log(Tj);
                        Tcij = (Tci*Tcj)^(0.5);
                        Tcm1 =
Tcm1+X(k,i)*X(l,i)*X(m,i)*X(n,i)*X(o,i)*X(p,i)*Tcij*Vcij^0.25;
                        Tcm = Tcm1/Vcm^0.25;
                    end
                end
            end
        end
    end
end
```

```

end
res

fprintf ('Tcm = %.10g\n',Tcm)

end

```

Cálculo do fator acêntrico pela contribuição de grupo Constantinou-Gani:

```

function [Wm] = acentrico(i)
%Carregando valores de propriedades críticas dos fragmentos
fid = fopen('MBTPVLW.txt');
A = fscanf(fid, '%g %g %g %g %g %g %g' , [7 inf]);
fclose (fid);
A = A';

%Carregando valores de fração molar de cada óleo
%Cada coluna está relacionada a um óleo
%Cada linha de uma coluna é a fração molar de um ácido graxo no óleo
fid = fopen('oils.txt');
X = fscanf(fid, '%g %g %g' , [15
inf]);
fclose (fid);
X = X';

%Associando as colunas do arquivo txt às respectivas propriedades.
%Cada linha da coluna está relacionada a um ácido graxo

W = A(:,7);

%Valores para o fragmento do glicerol
%Associa-se a três ácidos para formar um triacilglicerol

Wgli = 0.22319;

%Valores para o fragmento do glicerol
%Associa-se a três ácidos para formar um triacilglicerol
a = 0.4085;
b = 0.5050;
c = 1.1507;

%Cálculo dos Volumes Críticos de cada triacilglicerol montado
res = 0;
Wm = 0;
for k = 1:22
    for l = 1:22
        for m = 1:22
            W1 = Wgli+W(k)+W(l)+W(m);
            W2=a*(log(W1+c))^(1/b);
            Wm = Wm+X(k,i)*X(l,i)*X(m,i)*W2;

            res = res + X(k,i)*X(l,i)*X(m,i);

        end
    end
end
res

```

```
fprintf ('Wm = %.10g\n',Wm)
```

```
end
```

Cálculo do Volume Molar Líquido a 25°C pela contribuição de Grupo Constantinou-Gani:

```
function [Vlm] = volumeL3(i)
%Carregando valores de propriedades críticas dos fragmentos
fid = fopen('MBTPVLW.txt');
A = fscanf(fid, '%g %g %g %g %g %g %g' , [7 inf]);
fclose (fid);
A = A';

%Carregando valores de fração molar de cada óleo
%Cada coluna está relacionada a um óleo
%Cada linha de uma coluna é a fração molar de um ácido graxo no óleo
fid = fopen('oils.txt');
X = fscanf(fid, '%g %g %g' , [15
inf]);
fclose (fid);
X = X';

%Associando as colunas do arquivo txt às respectivas propriedades.
%Cada linha da coluna está relacionada a um ácido graxo
Vl = A(:,6);

%Valores para o fragmento do glicerol
%Associa-se a três ácidos para formar um triacilglicerol
Lgli = 39.93;

%Valores para o fragmento do glicerol
%Associa-se a três ácidos para formar um triacilglicerol
Vl0 = 12.11;

%Cálculo dos Volumes Críticos de cada triacilglicerol montado
res = 0;
Vlm = 0;
for k = 1:22
    for l = 1:22
        for m = 1:22

            Vli = Lgli+Vl(k)+Vl(l)+Vl(m)+Vl0;
            Vlm = Vlm + X(k,i)*X(l,i)*X(m,i)*Vli;
            res = res + X(k,i)*X(l,i)*X(m,i);

        end
    end
end
res

fprintf ('Vlm = %.10g\n',Vlm)

end
```

Regressão não linear de dados experimentais para encontrar as constantes de Vogel:

```
function ajuste120 ()
%Criando dados experimentais
T = [293.15 298.15 303.15 308.15 313.15 318.15 323.15 328.15 333.15
338.15 343.15 348.15 353.15];
mi = [56.99 45.54 36.87 30.22 25.05 20.98 17.75 15.15 13.04 11.32 9.90
8.72 7.73];

%Ajuste
a0 = [0.65 9000 200];
[a,r,j1,cov,mse]= nlinfit(T, mi, @vogel, a0);

a(1)
a(2)
a(3)
a

%Conferindo os ajustes
hold off
plot (T,mi,'bo')
hold on
Ta = linspace (T(1),T(13),100);
miA = vogel (a,Ta);
plot (Ta,miA,'r')
hold off

end
%Modelo de Vogel
function mi = vogel (a,T)
A = a(1);
B = a(2);
C = a(3);

mi = exp(A + B./(C + T));

end
```

Cálculo da Temperatura Crítica pela regra de mistura de Mo-Gubbins:

```
function [Tcm] = tempP(i)
%Carregando valores de propriedades críticas dos fragmentos
fid = fopen('MBTPVLW.txt');
A = fscanf(fid, '%g %g %g %g %g %g %g' , [7 inf]);
fclose (fid);
A = A';

%Carregando valores de fração molar de cada óleo
%Cada coluna está relacionada a um algo
%Cada linha de uma coluna é a fração molar de um ácido graxo no óleo
fid = fopen('oils.txt');
X = fscanf(fid, '%g %g %g' , [15
inf]);
fclose (fid);
X = X';
```

```

%Associando as colunas do arquivo txt às respectivas propriedades.
%Cada linha da coluna está relacionada a um ácido graxo
Tc = A(:,3);
Pc = A(:,4);

%Valores para o fragmento do glicerol
%Associa-se a três ácidos para formar um triacilglicerol
Tgli = 11.0170;
Pgli = 0.022431;

%Constantes do modelo Constantinou-Gani
Tc0 = 181.128;
Pc1 = 1.3705;
Pc2 = 0.100220;

%Cálculo da temperatura crítica para a mistura
%Primeiramente os triacilglicerois são montados
%Em seguida, modelo Pedersen de Tc de mistura
res = 0;
Tsn = 0;
Tsd = 0;
for k = 1:22
    for l = 1:22
        for m = 1:22
            for n = 1:22
                for o = 1:22
                    for p = 1:22

                        res = res + X(k,i)*X(l,i)*X(m,i)*X(n,i)*X(o,i)*X(p,i);
                        Ti = Tgli+Tc(k)+Tc(l)+Tc(m);
                        Tj = Tgli+Tc(n)+Tc(o)+Tc(p);
                        Tci = Tc0*log(Ti);
                        Tcj = Tc0*log(Tj);
                        Tcij = (Tci*Tcj)^(0.5);
                        Pi = Pgli+Pc(k)+Pc(l)+Pc(m)+Pc2;
                        Pj = Pgli+Pc(n)+Pc(o)+Pc(p)+Pc2;
                        Pci = (Pi)^(-2)+Pc1;
                        Pcj = (Pj)^(-2)+Pc1;
                        TPcij = ((Tci/Pci)^(1/3)+(Tcj/Pcj)^(1/3))^3;
                        Tsn =
Tsn+X(k,i)*X(l,i)*X(m,i)*X(n,i)*X(o,i)*X(p,i)*Tcij*TPcij;
                        Tsd = Tsd+X(k,i)*X(l,i)*X(m,i)*X(n,i)*X(o,i)*X(p,i)*TPcij;
                        Tcm = Tsn/Tsd;

                    end
                end
            end
        end
    end
end

res

fprintf ('Tcm = %.10g\n',Tcm)

end

```

Cálculo da Pressão Crítica pela regra de mistura de Mo-Gubbins:

```
function [Pcm] = pressureP(i)
%Carregando valores de propriedades críticas dos fragmentos
fid = fopen('MBTPVLW.txt');
A = fscanf(fid, '%g %g %g %g %g %g %g' , [7 inf]);
fclose (fid);
A = A';

%Carregando valores de fração molar de cada óleo
%Cada coluna está relacionada a um algo
%Cada linha de uma coluna é a fração molar de um ácido graxo no óleo
fid = fopen('oils.txt');
X = fscanf(fid, '%g %g %g' , [15
inf]);
fclose (fid);
X = X';

%Associando as colunas do arquivo txt às respectivas propriedades.
%Cada linha da coluna está relacionada a um ácido graxo
Tc = A(:,3);
Pc = A(:,4);

%Valores para o fragmento do glicerol
%Associa-se a três ácidos para formar um triacilglicerol
Tgli = 11.0170;
Pgli = 0.022431;

%Constantes do modelo Constantinou-Gani
Tc0 = 181.128;
Pc1 = 1.3705;
Pc2 = 0.100220;

%Cálculo da pressão crítica para a mistura
%Primeiramente os triacilglicerois são montados
%Em seguida, modelo Pedersen de Pc de mistura
res = 0;
Psn = 0;
Psd = 0;
for k = 1:22
    for l = 1:22
        for m = 1:22
            for n = 1:22
                for o = 1:22
                    for p = 1:22

                        res = res + X(k,i)*X(l,i)*X(m,i)*X(n,i)*X(o,i)*X(p,i);
                        Ti = Tgli+Tc(k)+Tc(l)+Tc(m);
                        Tj = Tgli+Tc(n)+Tc(o)+Tc(p);
                        Tci = Tc0*log(Ti);
                        Tcj = Tc0*log(Tj);
                        Tcij = (Tci*Tcj)^(0.5);
                        Pi = Pgli+Pc(k)+Pc(l)+Pc(m)+Pc2;
                        Pj = Pgli+Pc(n)+Pc(o)+Pc(p)+Pc2;
                        Pci = (Pi)^(-2)+Pc1;
                        Pcj = (Pj)^(-2)+Pc1;
                        TPcij = ((Tci/Pci)^(1/3)+(Tcj/Pcj)^(1/3))^3;
                        Psn =
Psn+8*X(k,i)*X(l,i)*X(m,i)*X(n,i)*X(o,i)*X(p,i)*Tcij*TPcij;
                        Psd = Psd+X(k,i)*X(l,i)*X(m,i)*X(n,i)*X(o,i)*X(p,i)*TPcij;
```

```
        Pcm = Psn/(Psd)^2;
    end
end
end
end
end
end
end
res
fprintf ('Pcm = %.10g\n',Pcm)
end
```