



PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA SEPARAÇÃO DE MISTURAS DE BIODIESEL

Paula Bettio Staudt¹, Argimiro Resende Secchi², Rafael de Peligrini Soares¹, Nilo Sérgio Medeiros Cardozo¹

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: {paula, rafael, nilo}@enq.ufrgs.br

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Química
E-MAIL: arge@peq.coppe.ufrj.br

Resumo: O biodiesel é um combustível derivado de biomassa renovável que pode substituir o óleo diesel de petróleo, podendo ser obtido por diferentes processos e a partir de variadas matérias primas. Recentemente, a reação de transesterificação de óleos ou gorduras com álcool em condições supercríticas vem sendo estudada como técnica para produção biodiesel. A grande vantagem desta técnica é a ausência de catalisador e uma maior facilidade de reciclo do álcool após a etapa de reação. Para o desenvolvimento e otimização desta técnica, é fundamental o conhecimento do comportamento do sistema álcool + éster + glicerol em condições próximas ao ponto crítico do álcool. Neste trabalho, a modelagem do equilíbrio líquido-vapor destas misturas é realizada. Foram estudadas equações de estado e regras de mistura preditivas, que não necessitam de correção com parâmetros de interação binária. Dentre as equações utilizadas estão a clássica PR e uma modificação desta para o caso de macromoléculas, proposta recentemente pelos autores. Estas equações foram acopladas aos modelos UNIFAC e COSMO-SAC utilizando as regras de mistura UMR e/ou UMR modificada. Os resultados encontrados foram muito satisfatórios quando comparados com dados experimentais da literatura e com outros modelos que se beneficiam de parâmetros ajustados

Palavras-chave: modelos preditivos; equilíbrio líquido-vapor; biodiesel.

1. Introdução

Nos últimos anos, o desenvolvimento de fontes de energia alternativas vem ganhando grande destaque e é motivo de inúmeros estudos científicos. Dentre as alternativas mais estudadas está o biodiesel, um combustível derivado de biomassa renovável que pode substituir o óleo diesel de petróleo.

O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos e com o uso de diferentes matérias primas. Sua obtenção se dá pela reação de transesterificação de um óleo ou gordura na presença de álcool (metanol ou etanol), formando um éster de ácido graxo (biodiesel) e glicerol. Através da rota convencional, é necessária a utilização de catalisador e condições de forte agitação do meio reacional para promover o contato íntimo das fases envolvidas (uma fase oleosa e outra fase rica em álcool) permitindo que a transesterificação aconteça. O tempo de reação pode variar de 1 a 45 horas, dependendo da natureza do catalisador utilizado (SAKA e KUSDIANA, 2001).

Como opção à rota convencional, a utilização de fluidos supercríticos para a produção do biodiesel vem sendo amplamente estudada. Esta alternativa apresenta

inúmeras vantagens frente ao método catalítico (MADRAS *et al.*, 2004; SHIMOYAMA *et al.*, 2008a,b; RATHORE e MADRAS, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2010), entre elas: a) ausência de catalisador e conseqüente não necessidade da etapa de recuperação do mesmo do meio reacional; b) altas taxas de conversão com uma grande diminuição no tempo de reação (menos de 15 minutos), visto que o sistema álcool + óleo/gordura se encontra em uma única fase; c) menor demanda energética pela melhor troca térmica do sistema e reduzida necessidade de agitação; d) a reação não é influenciada pela presença de água ou ácidos graxos livres; e) facilidade do reciclo do álcool após a etapa de reação; f) fácil purificação do combustível, através da simples evaporação do álcool utilizado no processo.

Para um melhor entendimento do processo, é fundamental o conhecimento do comportamento dos sistemas envolvendo álcool, éster, glicerina e água em condições próximas ao ponto crítico do álcool. Geralmente, o equilíbrio líquido-vapor deste tipo de misturas é representado por equações de estado ajustadas a dados experimentais com o uso de parâmetros de interação binária.

Em SHIMOYAMA *et al.* (2007), o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas metanol + dodecanoato de metila (DM) e metanol + tetradecanoato de metila (TM) foram estudados em condições próximas ao ponto crítico do metanol. Para os cálculos de equilíbrio, os autores utilizaram a equação de estado PRSV (Peng-Robinson Stryjek-Vera) associada a uma regra de mistura baseada em energia livre de Gibbs de excesso (G^E) com o modelo ASOG. Resultados com e sem o uso de parâmetros de interação binária foram comparados, e o modelo com parâmetros ajustados apresentou resultado muito superior. No trabalho de FANG *et al.* (2008), uma mistura contendo metanol + ésteres de metila foi modelada como uma mistura pseudo binária, usando o oleato de metila como espécie representativa do conjunto de ésteres da mistura real. O comportamento desta mistura pseudo binária foi analisado utilizando a equação de estado Peng-Robinson (PR) e a regra de mistura de van der Waals (vdW). Novamente, parâmetros de interação foram estimados, a fim de melhor aproximar os resultados preditos aos dados experimentais. SHIMOYAMA *et al.* (2008a) utilizou a equação de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK) com a regra de mistura Wong-Sandler (WS) para prever o equilíbrio de metanol + DM, metanol + TM, etanol + dodecanoato de etila (DE) e etanol + tetradecanoato de etila (TE). Para o cálculo de G^E , dois modelos foram comparados: UNIFAC modificado (GMEHLING *et al.*, 1993) e COSMO-SAC (LIN e SANDLER, 2002). Apesar de estes modelos de G^E serem naturalmente preditivos, os autores adicionaram parâmetros de interação binária na regra de mistura e estimaram valores específicos para os conjuntos SRK/WS/UNIFAC e SRK/WS/COSMO-SAC. Os resultados apresentados foram satisfatórios.

Além de misturas álcool + ésteres, sistemas envolvendo o glicerol, que é um subproduto da reação de transesterificação, são estudadas. Em OLIVEIRA *et al.* (2009) a equação de estado CPA (*Cubic Plus Association*) foi escolhida para os cálculos de equilíbrio de sistemas glicerol + álcool e glicerol + água. Esta equação é baseada em contribuição de grupos e leva em consideração os efeitos associativos das moléculas envolvidas. A regra de mistura utilizada foi a clássica vdW com parâmetros de interação binária no termo energético a .

Tanto o equilíbrio líquido-vapor quanto o equilíbrio líquido-líquido foram preditos com sucesso. SHIMOYAMA *et al.* (2009), comparou o desempenho da equação de estado PRSV com vdW e PRSV com o modelo PRASOG no cálculo de equilíbrio líquido-vapor de misturas de etanol + glicerol e metanol + glicerol. Para a fase líquida, o conjunto PRSV+vdW apresentou melhores resultados enquanto a fase vapor foi melhor representada utilizando PRSV+PRASOG, ambos com o auxílio de parâmetros ajustados. Recentemente, SOUJANYA *et al.* (2010) representou o equilíbrio de misturas contendo álcool, glicerol e água com o modelo de Wilson. Os autores estimaram as constantes do modelo com dados experimentais e obtiveram resultados razoáveis nas predições.

Apesar de o uso de parâmetros de interação levar a resultados satisfatórios, os modelos resultantes ficam

limitados a predições dentro do domínio experimental utilizado no ajuste e não podem ser extrapolados para outros tipos de misturas e condições de temperatura e pressão. Neste trabalho, a modelagem do equilíbrio líquido-vapor de misturas relacionadas ao biodiesel é efetuada exclusivamente com o uso de equações preditivas, isto é, sem o ajuste de parâmetros de interação binária a dados experimentais. As equações de estado utilizadas foram a Peng-Robinson (PR) para substâncias de baixa massa molar e uma modificação desta, proposta pelos autores (STAUDT *et al.*, 2010), chamada aqui PR-S, para substâncias onde as propriedades críticas não são facilmente determinadas. Além da regra de mistura clássica de van der Waals, a regra de mistura UMR, Universal Mixing Rule, proposta por VOUTSAS *et al.* (2004) e uma modificação desta, chamada UGMR (Universal and Generic Mixing Rule, STAUDT *et al.*, 2010) são testadas. Para o cálculo da energia livre de Gibbs de excesso (G^E), foram estudados os modelos UNIFAC modificado e COSMO-SAC. As equações de estado utilizadas, juntamente com as regras de mistura e os modelos de G^E , são descritos e comentados na Seção 2. A metodologia utilizada para a estimação das constantes críticas do glicerol, assim como a determinação dos parâmetros da equação PR-S são apresentadas na Seção 3. Na Seção 4, são apresentados e discutidos os resultados do trabalho e na Seção 5 as conclusões pertinentes.

2. Modelos

2.1 Equações Cúbicas de Estado

As Equações Cúbicas de Estado (CEOS) são amplamente utilizadas na engenharia, tanto para o cálculo do equilíbrio de fases como para a determinação de propriedades termodinâmicas. A maioria das CEOS disponíveis hoje são casos especiais de uma equação cúbica genérica, que pode ser escrita como:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + \epsilon b)(V + \sigma b)} \quad (1)$$

onde ϵ e σ são constantes para todas as substâncias e dependem da equação de estado. Por exemplo, para PR $\epsilon = 1 - \sqrt{2}$ e $\sigma = 1 + \sqrt{2}$. Os parâmetros $a(T)$ e b representam, respectivamente, o termo atrativo e o co-volume, variando para cada substância. Geralmente, estes termos são determinados através das constantes críticas dos componentes e do fator acêntrico na forma de correlações generalizadas.

Para determinados tipos de substâncias, como polímeros, óleos ou outras macromoléculas, a determinação experimental das propriedades críticas não é tão simples. Assim, a determinação dos parâmetros a e b das cúbicas através de correlações envolvendo as propriedades críticas fica prejudicada. Duas alternativas geralmente adotadas são a utilização de métodos de contribuição de grupos (JOBACK e REID, 1987; CONSTANTINO e GANI, 1994) ou a estimação direta de a e b com uso de dados experimentais (LOULI e TASSIOS, 2000; ZHONG e MASUOKA, 1996).

Uma forma alternativa para o cálculo de a e b foi proposta por STAUDT *et al.* (2010). Originalmente aplicada a sistemas poliméricos, o parâmetro a é calculado com base no princípio de superposição temperatura-pressão apresentado no trabalho de SANCHEZ e CHO (1995). Esta nova equação é baseada nos parâmetros de PR e o termo atrativo e de co-volume são determinados como segue:

$$a(T) = \left(\frac{RT}{v_0 - b} \right) (v_0 + \varepsilon b)(v_0 + \sigma b) \quad (2)$$

$$b = b_0 \frac{M}{\rho^*} \quad (3)$$

$$v_0 = \frac{M}{\rho^*(1 - \tilde{T})} \quad (4)$$

onde T^* e ρ^* são constantes características de cada substância, $\tilde{T} = T/T^*$ é a temperatura reduzida, M é a massa molar e b_0 uma constante universal igual a 1,17. Esta equação será utilizada neste trabalho para prever o equilíbrio de sistemas envolvendo ésteres de ácido graxo (biodiesel), para os quais os dados críticos não estão disponíveis ou não foram determinados experimentalmente, e será referenciada como PR-S. Para mais detalhes, ver STAUDT *et al.* (2010).

2.2. Regras de Mistura

Quando se trabalha com sistemas envolvendo mais um componente, os termos a e b da mistura como um todo devem ser calculados com base em a_i e b_i das substâncias puras através de regras de mistura. A regra de mistura convencional, ou também chamada de regra de mistura de van der Waals é escrita como:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad , \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (5)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad , \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (6)$$

onde x_i e x_j são as frações molares dos componentes i e j , respectivamente. Porém, esta regra de mistura não apresenta bons resultados para alguns tipos de misturas, como, por exemplo, para misturas polares e/ou assimétricas (onde os componentes apresentam tamanhos bem distintos).

Nos últimos anos, as regras de mistura baseadas na energia livre de Gibbs de excesso, G^E , vêm ganhando grande destaque na literatura. A *Universal Mixing Rule*, UMR, apresentada em VOUTSAS *et al.* (2004), fornece bons resultados para misturas altamente assimétricas e é escrita como segue:

$$\frac{G^{E,SG} + G^{E,res}}{RT} = A_0 \left[\frac{a}{bRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right] \quad (7)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad b_{ij} = \left(\frac{b_i^{1/2} + b_j^{1/2}}{2} \right)^2 \quad (8)$$

onde $G^{E,SG}$ e $G^{E,res}$ são, respectivamente, os termos de Staverman-Guggenheim para a contribuição combinatorial e a parcela residual do modelo UNIFAC modificado; A_0 é uma constante específica para cada equação de estado, sendo -0,5777 para PR e -0.6466 para SRK.

Para estender o uso da UMR a modelos de G^E que não sejam escritos explicitamente em termos das contribuições combinatorial e residual, como NRTL, Wilson e outros, uma pequena adaptação é proposta em STAUDT *et al.* (2010). Chamada de UGMR, *Universal and Generic Mixing Rule*, a regra de mistura é utilizada sem discriminações das contribuições que compõe o G^E :

$$\frac{G^E}{RT} = A_0 \left[\frac{a}{bRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right] \quad (9)$$

O parâmetro de co-volume b continua sendo calculado pela Equação (8). Para maiores esclarecimentos a cerca da origem das formulações apresentadas, consultar FISCHER e GMEHLING (1996). A UGMR também já foi testada com sucesso em misturas poliméricas em um trabalho recente dos autores (STAUDT *et al.*, 2010).

2.3. Modelos de G^E

Neste trabalho, dois modelos de G^E foram testados: o COSMO-SAC (*Conductor-Like Screening Model - Segment Activity Coefficient*), baseado em química quântica, e modelo UNIFAC modificado (chamado aqui apenas UNIFAC), baseado em contribuição de grupos. Os parâmetros são gerados a partir de dados e informações moleculares, não necessitando de ajustes adicionais para diferentes misturas e sendo, assim, ferramentas preditivas.

O modelo UNIFAC modificado foi introduzido por WEIDLICH e GMEHLING (1987) e seus parâmetros atualizados em uma série de trabalhos subsequentes. A diferença frente à formulação original está na inserção de parâmetros dependentes da temperatura no cálculo de Ψ_{mn} :

$$\Psi_{mn} = \exp \left(- \frac{a_{mn} + b_{mn}T + c_{mn}T^2}{T} \right) \quad (10)$$

O modelo COSMO-SAC, desenvolvido por LIN e SANDLER (2002), prediz o coeficiente de atividade de uma mistura através de coeficientes de atividade de segmentos de carga da interface molecular, obtidos em cálculos baseados na teoria COSMO. Assim, cada molécula possui um perfil de cargas próprio que é levado em conta nos cálculos de GE em substituição de dados experimentais. Para os cálculos com o modelo COSMO-SAC, foi utilizado o pacote computacional JCOSMO (GERBER e SOARES, 2010).

3. Metodologia

3.1 Propriedades Críticas

Para os ésteres estudados, os dados críticos utilizados foram retirados dos trabalhos onde os dados experimentais foram fornecidos quando utilizada a equação de estado PR.

A temperatura crítica do glicerol foi estimada a partir de dados de pressão de vapor com o objetivo de um melhor ajuste desta propriedade. A pressão crítica foi determinada utilizando a relação T_c/P_c proposta por KONTOGEORGIS *et al.* (1997), como segue:

$$\frac{T_c}{P_c} = 9,0673 + 0,43309(Q_W^{1,3} + Q_W^{1,95}) \quad (11)$$

onde Q_W é área superficial de van der Waals. Uma vez definidos os valores de P_c e T_c , o fator acêntrico foi determinado a partir da sua definição. Os valores encontrados foram: $T_c = 748,113\text{K}$, $P_c = 3,381\text{MPa}$ e $\omega = 1,0133$.

3.2 Parâmetros T^* e ρ^*

Os parâmetros T^* e ρ^* da equação PR-S estão disponíveis na literatura para 61 polímeros diferentes. Os valores, gerados por SANCHEZ e CHO (1995) para estes compostos foram estimados através de dados experimentais de comportamento PVT (pressão-volume-temperatura) dos polímeros puros. Como este tipo de dados não é encontrado para os ésteres analisados neste trabalho, ρ^* foi determinado de acordo com sua definição (BONDI, 1968; van KREVLAN, 1990):

$$1/\rho^* = C v_W \quad (12)$$

onde v_W é o volume de van der Waals de cada substância e C uma constante igual a 1,3. SANCHEZ e CHO (1995) observaram que na verdade C varia de 1,1 a 1,4 para o conjunto de 61 polímeros estudado por eles. Neste trabalho, observou-se que o valor de 1,4 gerou os melhores resultados para os óleos estudados. Para o parâmetro T^* , sugere-se aqui o seu cálculo através da Equação (4) juntamente com um único dado de massa específica a uma determinada temperatura. Na Tabela 1, são apresentados os valores determinados dos parâmetros característicos para as substâncias estudadas, incluindo o pseudo componente apresentado em FANG *et al.* (2008):

Tabela 1: Parâmetros da equação PR-S para os ésteres.

Éster	ρ^*	T^* (K)
Dodecanoato de etila (DE)	1,0197	1845,23
Dodecanoato de metila (DM)	1,0237	1952,37
Tetradecanoato de etila (TE)	1,0130	1966,44
Tetradecanoato de metila (TM)	1,0161	1978,31
Ésteres-C18	1,0062	2165,22

4. Resultados e Discussões

4.1 Misturas envolvendo Glicerol

Misturas de glicerol + álcool e glicerol + água foram testadas com a equação de estado PR e as regras de mistura UMR e UGMR. UNIFAC modificado e COSMO-SAC também foram utilizados. Os dados experimentais foram obtidos de SOUJANYA *et al.* (2007) para glicerol+metanol e glicerol+água e de SHIMOYAMA *et al.* (2009) para misturas de glicerol+etanol.

Nas Figuras 1, 2 e 3 são apresentados os resultados das predições do equilíbrio líquido-vapor das misturas acima citadas.

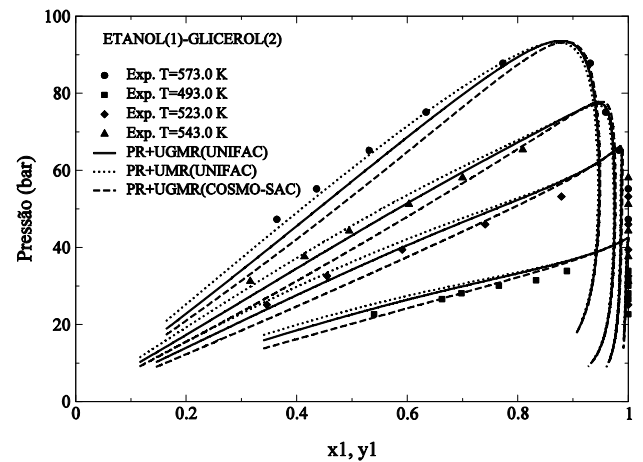


Figura 1: Equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-glicerol.

Para uma comparação mais precisa, testes de ponto de bolha foram realizados e o desvio na predição da pressão foi calculado da seguinte forma, para cada experimento:

$$AADP = \frac{1}{NP} \sum_i^{NP} \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} \quad (13)$$

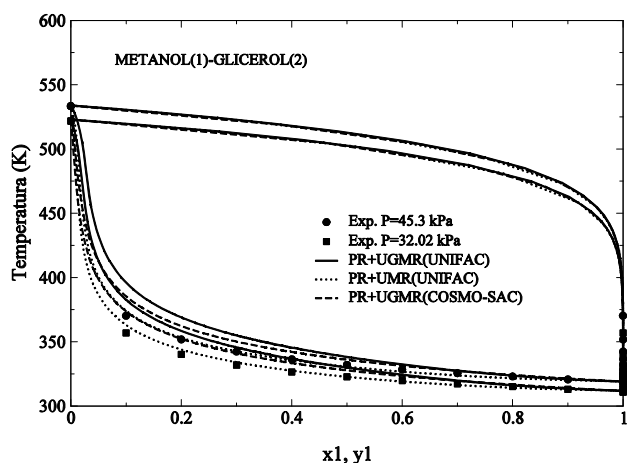


Figura 2: Equilíbrio líquido-vapor do sistema metanol-glicerol.

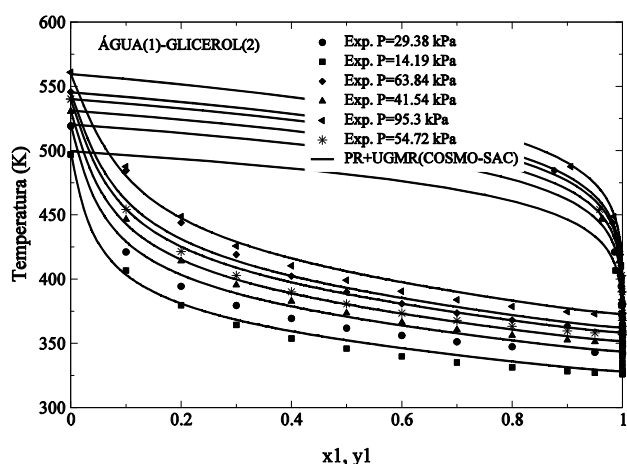


Figura 3: Equilíbrio líquido-vapor do sistema água-glicerol.

onde NP é o número de pontos experimentais, P_{exp} é o valor experimental de pressão e P_{calc} o valor previsto pelo modelo termodinâmico. Na Tabela 2, são apresentados os resultados de AADP para as misturas contendo glicerol.

Tabela 2: AADP para as misturas contendo glicerol utilizando PR e diferentes regras de mistura.

Glicerol+	vdW	UNIFAC		COSMO_SAC
		UMR	UGMR	UGMR
Água	1.732	0,596	0,414	0,150
Etanol	0.129	0,054	0,059	0,081
Metanol	0.117	0,054	0,216	0,164

Podemos perceber que para a mistura água-glicerol, os modelos apresentaram os maiores desvios, sendo o conjunto PR +UGMR(COSMO-SAC) o que apresentou os melhores resultados. Para etanol-glicerol, todos os modelos apresentaram resultados similares com uma pequena vantagem para a regra de mistura UMR com UNIFAC. Esta mesma regra de mistura também apresentou as melhores previsões para o sistema metanol-glicerol.

4.2 Misturas de biodiesel

Misturas contendo ésteres de ácido graxo (biodiesel), também foram estudadas. Os dados experimentais foram retirados de SHIMOYAMA *et al.* (2007), SHIMOYAMA *et al.* (2008b) e FANG *et al.* (2008). Nas Figuras 4, 5 e 6 são mostrados os resultados obtidos para o equilíbrio líquido-vapor de sistemas contendo álcool e ésteres (biodiesel).

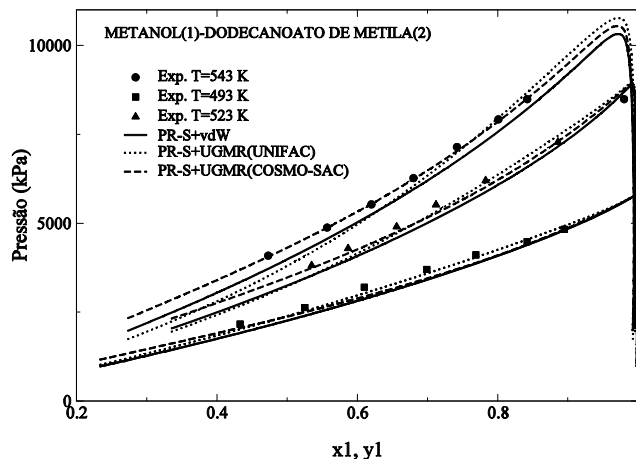


Figura 4: Equilíbrio líquido-vapor do sistema metanol-dodecanoato de metila (DM).

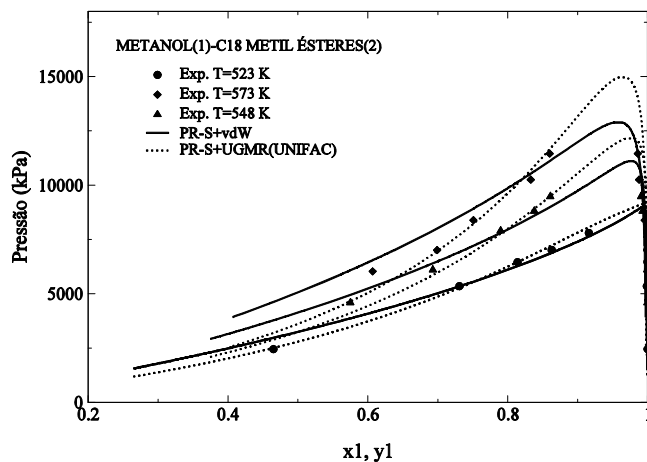


Figura 5: Equilíbrio líquido-vapor do sistema metanol-ésteres C18.

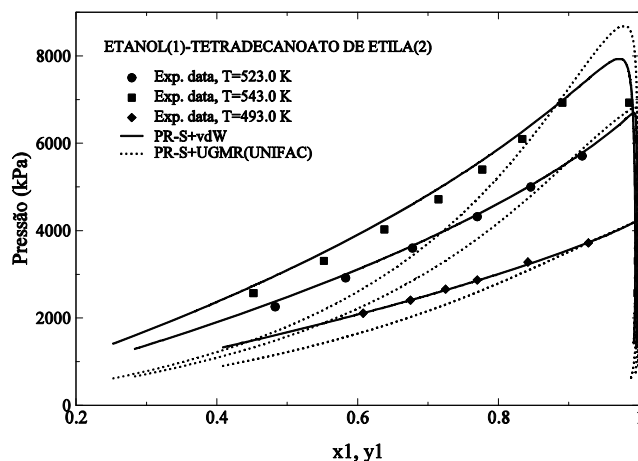


Figura 6: Equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-tetradecanoato de etila (TE).

Na Tabela 3 são apresentados os desvios no cálculo da pressão do ponto de bolha para os sistemas envolvendo biodiesel com a equação de estado PR-S. Adicionalmente, foram realizados testes com a equação de estado PR. Estes resultados aparecem na Tabela 4. Nos cálculos com as duas equações de estado, o modelo COSMO-SAC foi utilizado apenas com a mistura metanol-DM. Isto porque não estão disponíveis os perfis de carga para os demais ésteres, apenas para o dodecanoato de metila.

Tabela 3: AADP para misturas contendo biodiesel utilizando a equação PR-S e diferentes regras de mistura.

Mistura	vdW	UNIFAC		COSMO-SAC
		UMR	UGMR	UGMR
Metanol+DM	0,0602	0,3327	0,0423	0,0258
Metanol+TM	0,0863	0,3397	0,0949	-
Etanol+DE	0,0162	0,0860	0,1222	-
Etanol+TE	0,0244	0,1024	0,1588	-
Metanol+C18	0,0564	0,4849	0,0340	-

Tabela 4: AADP para misturas contendo biodiesel utilizando a equação PR e diferentes regras de mistura.

Mistura	vdW	UNIFAC		COSMO-SAC
		UMR	UGMR	UGMR
Metanol+DM	0,1151	0,0479	0,2009	0,1962
Metanol+TM	0,1361	0,0628	0,2395	-
Etanol+DE	0,0289	0,1460	0,1768	-
Etanol+TE	0,0328	0,1943	0,2394	-
Metanol+C18	0,1201	0,0891	0,2081	-

Podemos verificar que os resultados com a equação PR-S, para qualquer regra de mistura, são superiores aos obtidos com a equação PR. Outro aspecto importante é que o modelo COSMO-SAC se mostrou muito promissor para este tipo de mistura quando utilizada com PR-S, apresentando excelente resultado. Seria necessário o levantamento dos perfis de carga requeridos pelo modelo para os demais ésteres estudados a fim de uma avaliação mais ampla da sua capacidade de predição. Surpreendentemente, para as misturas contendo etanol e éster, a regra de mistura de vdW apresentou melhores resultados do que utilizando UMR ou UGMR com UNIFAC. Isto não é observado com as misturas contendo metanol, onde as regras de mistura alternaram melhores resultados frente à regra de mistura clássica. Uma possível explicação para a melhor resposta nas misturas contendo metanol é o fato de este álcool ser representado no modelo UNIFAC por um único grupo funcional (CH₃OH), enquanto o etanol é composto por grupos CH₃, CH₂ e OH. Assim, os parâmetros de interação estimados para o metanol provêm de misturas contendo o próprio componente, o que não acontece com os demais alcoóis, inclusive o etanol. Uma alternativa para melhorar o desempenho do UNIFAC com o etanol seria a reavaliação dos parâmetros de interação e uma possível reestimação

destes com base em dados experimentais de misturas álcool+ésteres de cadeia longa.

5. Conclusões

Neste trabalho, modelos preditivos, isto é, que não utilizam parâmetros de interação binária, foram utilizados para a predição do equilíbrio líquido-vapor de misturas relacionadas ao biodiesel. Para misturas contendo glicerol, os resultados com todos os modelos testados foram satisfatórios com destaque à regra de mistura UMR associada ao UNIFAC para sistemas glicerol+álcool e UGMR com COSMO-SAC para água+ glicerol. A equação de estado PR-S mostrou resultados muito satisfatórios e superiores à equação PR para as misturas contendo biodiesel. Para misturas de etanol+biodiesel, quando associadas ao modelo UNIFAC modificado, as regras de mistura UMR e UGMR apresentaram resultados inferiores a vdW indicando alguma possível deficiência nos parâmetros de interação do UNIFAC. Para as misturas contendo metanol, as regras de mistura UMR e UGMR alternaram melhores resultados. O modelo COSMO-SAC se mostrou uma alternativa promissora para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor destas misturas. É necessário um estudo mais detalhado, e o levantamento dos perfis de densidade de carga para os ésteres de interesse, para uma avaliação mais completa da qualidade deste modelo.

Agradecimentos

Ao programa CAPES/REUNI pelo auxílio financeiro.

6. Referências

- BONDI A. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases*, New York, Wiley, 1968.
- CONSTANTINOU, L.; GANI, R. A new group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE J.*, v. 40, p. 1697-1709, 1994.
- FANG, T.; SHIMOYAMA, Y.; ABETA, T.; IWAI, Y.; SASAKI, M.; GOTO, M. Phase equilibria for the mixtures of supercritical methanol+C18 methyl esters and supercritical methanol+ α -tocopherol. *J. Supercrit. Fluids*, v. 47, p. 140-146, 2008.
- FISCHER, K.; GMEHLING, J. Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities. *Fluid Phase Equilib.*, v. 121, p. 185-206, 1996.
- GERBER, R.; SOARES, R.P., Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients Using UNIFAC and COSMO-SAC Variants. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, n. 16, p. 7488-7496, 2010.
- GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. *Ind. Chem. Eng. Res.*, v. 32, p. 178-193, 1993.

- JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure component properties from group contributions. *Chem. Eng. Commun.*, v. 57, p. 233-243, 1987.
- KONTOGEORGIS, G. M.; SMIRLIS, I.; YAKOUMIS, I. V.; HARISMIADIS, V.; TASSIOS, D. Method for Estimating Critical Properties of Heavy Compounds Suitable for Cubic Equations of State and Its Application to the Prediction of Vapor Pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, p. 4008-4012, 1997.
- LIN, S. T.; SANDLER, S. I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 899-913, 2002.
- LOULI, V.; TASSIOS, D. Vapor-liquid equilibrium in polymer-solvent systems with a cubic equation of state. *Fluid Phase Equilib.*, v. 168, p. 165-182, 2000.
- MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel*, v. 83, p. 2029-2033, 2004.
- OLIVEIRA, M. B.; TELES, A. R. R.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. *Fluid Phase Equilib.*, v. 280, p. 22-29, 2009.
- OLIVEIRA, M. B.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Prediction of near and supercritical fatty acid ester+alcohol systems with the CPA Eos. *J. Supercrit. Fluids*, doi:10.1016/j.supflu.2010.01.014, 2010.
- RATHORE, V.; MADRAS, G. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel*, v. 86, p. 2650-2659, 2007.
- SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, v. 80, p. 225-231, 2001.
- SANCHEZ, I. C.; CHO, J. A universal equation of state for polymer liquids. *Polymer*, v. 36, p. 2929-2939, 1995.
- SHIMOYAMA, Y.; IWAI, Y.; JIN, B. S.; HIRAYAMA, T.; ARAI, Y. Measurement and Correlation of vapor-liquid equilibria for methanol+methyl laurate and methanol+methyl myristate systems near critical temperature of methanol. *Fluid Phase Equilib.*, v. 257, p. 217-222, 2007.
- SHIMOYAMA, Y.; ABETA, T.; IWAI, Y. Prediction of vapor-liquid equilibria for supercritical alcohol+fatty acid Ester by SRK equation of state with Wong-Sandler mixing rule based on COSMO theory. *J. Supercrit. Fluids*, v. 46, p. 4-9, 2008 a.
- SHIMOYAMA, Y.; IWAI, Y.; ABETA, T.; ARAI, Y. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for ethanol+ethyl laurate and ethanol+ethyl myristate systems near critical temperature of ethanol. *Fluid Phase Equilib.*, v. 264, p. 228-234, 2008 b.
- SHIMOYAMA, Y.; ABETA, T.; ZHAO, L.; IWAI, Y. Measurement and calculation of vapor-liquid equilibria for methanol+glycerol and ethanol+glycerol systems at 493-573K. *Fluid Phase Equilib.*, v. 284, p. 64-69, 2009.
- SMITH, R. L.; YAMAGUCHI, T. S.; SATO, T.; SUZUKI, H.; ARAI, K. Volumetric behavior of ethyl acetate, ethyl octanoate, ethyl laurate, ethyl linoleate and fish oil ethyl esters in the presence of supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids*, v. 13, p. 29-36, 1998.
- SOUJANYA, J.; SATYAVATHI, B.; PRASAD, T. E. V. Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 42, p. 621-624, 2010.
- STAUDT, P. B.; SOARES, R. de P.; SECCHI, A. R.; CARDOZO, N. S. M. A new cubic equation of state for prediction of VLE of polymer solutions. *Fluid Phase Equilib.*, 2010, doi:10.1016/j.fluid.2010.03.034.
- van KREVLAN, D. W. *Properties of Polymers*, Amsterdam, Elsevier Science Publishers B. V., 1990.
- VOUTSAS, E.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Asymmetric Systems: Results with the Peng-Robinson Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 6238-6246, 2004.
- ZHONG, C.; MASUOKA, H. A new mixing rule for cubic equations of state and its application to vapor-liquid equilibrium of polymer solutions. *Fluid Phase Equilib.*, v. 123, p. 59-69, 1996.
- WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^{∞} . *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 26, p. 1372-1381, 1987.