

MODELAGEM DA MASSA ESPECÍFICA DE COMPONENTES DO BIOIESEL EM AMPLA FAIXA DE TEMPERATURA E PRESSÃO UTILIZANDO EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Vitor Pette Kovet Pereira Ferreira ¹
Nathan Sombra Evangelista ²
Frederico Ribeiro do Carmo ³

RESUMO

Propriedades termofísicas são de extrema importância no projeto de equipamentos e na simulação de processos. As equações de estado cúbicas (EdECs) são amplamente utilizadas nas etapas de pesquisa e desenvolvimento de novos projetos e na otimização dos já existentes. No entanto, a estimativa da massa específica da fase líquida geralmente não é satisfatória a partir desses modelos. O biodiesel ganhou bastante notoriedade nos últimos anos, especialmente por ser considerado um combustível de ciclo de carbono fechado, um combustível renovável. Neste trabalho, foram avaliadas as capacidades preditivas de várias equações de estado cúbicas para o cálculo da massa específica de ésteres do biodiesel. As seguintes EdECs foram avaliadas: Van der Waals (VdW), Redlich-Kwong (RK), Soave Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR). Além disso, cinco correlações de translação de volume acopladas às equações PR e SRK, foram testadas. Tais correlações são comumente utilizadas para melhorar a predição da massa específica por meio das equações de estado cúbicas. No total, foram avaliados 4922 dados experimentais de 38 componentes coletados da literatura, em ampla faixa de temperatura e pressão. Os modelos que apresentaram melhores resultados em pressão atmosférica para todas as subdivisões dos ésteres (metílicos saturados e insaturados, e etílicos saturados e insaturados) foram o de Pénélox acoplado à SRK e Lin e Duan acoplado à PR. Surpreendentemente, a equação PR sem translação de volume gerou os melhores resultados para pressões elevadas.

Palavras-chave: Equações de estado cúbicas, Massa específica, Translação de volume, Biodiesel.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um biocombustível, obtido industrialmente principalmente partir da reação de transesterificação entre uma fonte de triglicerídeos (óleo vegetal ou gordura animal) e um álcool de cadeia curta, como metanol ou etanol, na presença de um catalisador. Durante a produção do biodiesel, obtém-se, como subproduto, a glicerina (ou glicerol), que é utilizado por empresas de cosméticos ou como fonte de calor através da sua queima (DO CARMO, 2014). O biodiesel pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel obtido através de fonte mineral, nos

¹ Graduando do Curso de **Engenharia Química** da Universidade Federal Rural do Semi-Árido - UFRSA, vitor.ferreira@alunos.ufersa.edu.br;

² Doutor pelo Curso de **Engenharia Química** da Universidade Federal do Ceará - UFC, nathan.evangelista@uflv.br;

³ Professor orientador: Doutor, Departamento de Engenharia e Tecnologia - DET, frederico.ribeiro.c@ufersa.edu.br;

motores de combustão interna movidos a diesel. Porém, tais combustíveis podem apresentar certas propriedades diferentes, pois o diesel é formado majoritariamente por alcanos enquanto o biodiesel é uma mistura de ésteres e ácidos graxos.

A massa específica é uma das principais propriedades para os projetos de equipamentos, como reatores químicos, bombas e trocadores de calor (DO CARMO, 2014). Logo, percebe-se que a obtenção de seus valores deve ser realizada de forma acurada. Consultar banco de dados, métodos experimentais e modelos preditivos são as formas de se obter propriedades de um componente (DO CARMO, 2014). A forma mais conveniente e barata de se obter esses dados é por predição, a qual será abordada neste trabalho.

As equações de Peng-Robinson (PR) (PENG; ROBINSON, 1976) e Soave-Redlich-Kwong (SRK) (SOAVE, 1972) são as equações de estado cúbicas (EdECs) mais comuns em simuladores de processos. Em geral, a utilização desses métodos para a obtenção da massa específica não retorna resultados satisfatórios quando o componente está na fase líquida. Com isso, faz-se necessário o uso das correlações de translação de volume, as quais “corrigem” os valores obtidos pelas EdECs.

Neste trabalho, as principais equações cúbicas encontradas na literatura, juntamente com as correlações de translação de volumes mais utilizadas, foram avaliadas para a predição da massa específica de ésteres graxos (componentes que formam o biodiesel). As EdECs avaliadas foram: van der Waals (VALDERRAMA, 2003), Redlich Kwong (SOAVE, 1972), Soave Redlich Kwong (SOAVE, 1972) e Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976), além das correlações de translação de volumes propostas por Pénéloux (PÉNELOUX; RAUZY; FRÉZE, 1982), Lin-Duan (LIN; DUAN, 2005), Ungerer-Batut (DE SANT’ANA; UNGERER; DE HEMPTINNE, 1999), Forero-Velásquez (FORERO; VELÁSQUEZ, 2016) e Nazarzadeh-Moshfeghian (NAZARZADEH; MOSHFEGHIAN, 2013). Para o estudo, 4922 dados experimentais de massa específica de 38 ésteres graxos, em ampla faixa de temperatura e pressão, foram utilizados. A avaliação foi realizada através da comparação dos resultados de volume molar, obtidos pelas equações cúbicas, com os dados experimentais. Os parâmetros estatísticos utilizados na análise foram: desvio absoluto médio (DAM) e desvio relativo absoluto médio (% DRAM). A linguagem de programação Python foi utilizada para a realização de todos os cálculos e procedimentos, incluindo a geração dos gráficos.

REFERENCIAL TEÓRICO

O modelo proposto por van der Waals (vdW) foi a primeira equação de estado cúbica (EdEC) que apresentou resultados qualitativos satisfatórios para a previsão do equilíbrio líquido-vapor. Esta equação não apresenta bons resultados para a maioria das aplicações, mas merece ser mencionada por ter sido utilizada como base para muitas equações de estado cúbicas propostas posteriormente. A equação vdW e as muitas modificações que agora estão disponíveis são casos especiais de uma equação cúbica genérica, que pode ser escrita como (VALDERRAMA, 2003):

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

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

Com o intuito de corrigir as limitações das equações de estado cúbicas propostas até então, Redlich e Kwong (REDLICH; KWONG, 1948) propuseram um modelo, fundamentado em observações empíricas, objetivando melhorar as predições a baixas e altas densidades, tendo como versão final a seguinte equação:

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

Onde $\alpha(T) = 1/T^{0,5}$; $a_c = 0,42748R^2T_c^{2,5}/P_c$; $b = 0,08664RT_c/P_c$.

Soave(SOAVE, 1972) propôs uma melhoria na equação proposta Redlich e Kwong (1949):

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

Onde $a_c = 0,42748R^2T_c^2/P_c$; $b = 0,08664RT_c/P_c$; $\alpha(T_r, \omega) = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2$; $m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$.

Peng e Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) melhoraram a equação proposta por Soave (1972), por meio de novos parâmetros para $\alpha(T_r, \omega)$ e modificando o termo atrativo – segundo termo do lado direito da Equação (3).

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

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

O conceito de translação de volume

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

$$\bar{V}_{\text{cor}} = \bar{V}_{\text{EdEC}} - c \quad (5)$$

Onde \bar{V}_{cor} é o volume molar corrigido, \bar{V}_{EdEC} é o volume molar calculado pela equação de estado e c é o fator de correção obtido pelo método proposto. O fator de correção de volume (c) normalmente é regredido em relação a vários pontos de dados experimentais. Pénélox, Rauzy e Fréze (1982) propuseram uma correlação para c acoplado à equação de estado cúbica SRK:

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

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

Onde T_c e P_c são a temperatura crítica e a pressão crítica, respectivamente e Z_{RA} é o fator de compressibilidade de Rackett.

Ressalta-se que essas correlações foram propostas para cálculos de hidrocarbonetos, compostos polares e apolares, regiões saturadas, e componentes puros, e que há uma carência na literatura quando se trata de obtenção de massa específica com foco em ésteres graxos. Com isso, o intuito deste trabalho é avaliar as EdECs e correlações de translação de volumes disponíveis na literatura para esta classe de composto.

METODOLOGIA

Equação de estado cúbica e correlações de translação de volumes avaliadas

Foram analisadas quatro EdECs e cinco correlações de translação de volume acopladas às equações de PR e SRK, para realizar as predições das massas específicas dos ésteres em estudo. No total, 9 modelos foram avaliados, conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 – Representação das equações de estado cúbica e correlações de translação de volume avaliadas neste trabalho.

| Modelo | Equação de estado cúbica | Correlação de translação de volume |
|----------|---------------------------|--|
| VdW – ST | VdW (VALDERRAMA, 2003) | sem translação |
| RK – ST | RK (REDLICH; KWONG, 1948) | sem translação |
| SRK – ST | SRK (SOAVE, 1972) | sem translação |
| SRK – PX | SRK (SOAVE, 1972) | Péneloux (PÉNELOUX; RAUZY; FRÉZE, 1982) |
| PR – ST | PR (PENG; ROBINSON, 1976) | sem translação |
| PR – UB | PR (PENG; ROBINSON, 1976) | Ungerer-Batut (DE SANT'ANA; UNGERER; DE HEMPTINNE, 1999) |
| PR – FV | PR (PENG; ROBINSON, 1976) | Forero-Velásquez (FORERO; VELÁSQUEZ, 2016) |
| PR – LD | PR (PENG; ROBINSON, 1976) | Lin-Duan (LIN; DUAN, 2005) |
| PR - NM | PR (PENG; ROBINSON, 1976) | Nazarzadeh-Moshfeghian (NAZARZADEH; MOSHFEGHIAN, 2013) |

Desenvolvimento do banco de dados

Os dados experimentais de massa específica dos ésteres foram obtidos através de 88 referências encontrados na literatura. Ao todo, 4922 dados experimentais de 38 ésteres graxos foram coletados, os quais foram mensurados em ampla faixa de temperatura (273 a 573) K e pressão (0,83 a 1297,8) bar.

Consistência dos dados experimentais

Por se tratar de milhares de dados experimentais, pode haver discrepâncias entre dados de mesmo composto obtido por diferentes autores, obtidos em temperaturas e pressões similares. Com isso, foi necessário realizar um refino destes valores, para que os dados utilizados na análise dos modelos sejam mais confiáveis.

A massa específica de líquidos se comporta de maneira decrescente em relação à temperatura, sendo razoável, à pressão atmosférica, a representação da massa específica de líquidos por um polinômio de segundo grau em relação à temperatura. Com isso, neste trabalho, foi realizada uma regressão não linear, no Python, através da função *polyfit* dos dados experimentais à pressão atmosférica para verificar sua consistência e retirar aqueles valores que apresentaram desvios superiores a 1% em relação ao polinômio, como ilustrado na Figura 1 para o etil tetradecanoato (Linoleato de Etila).

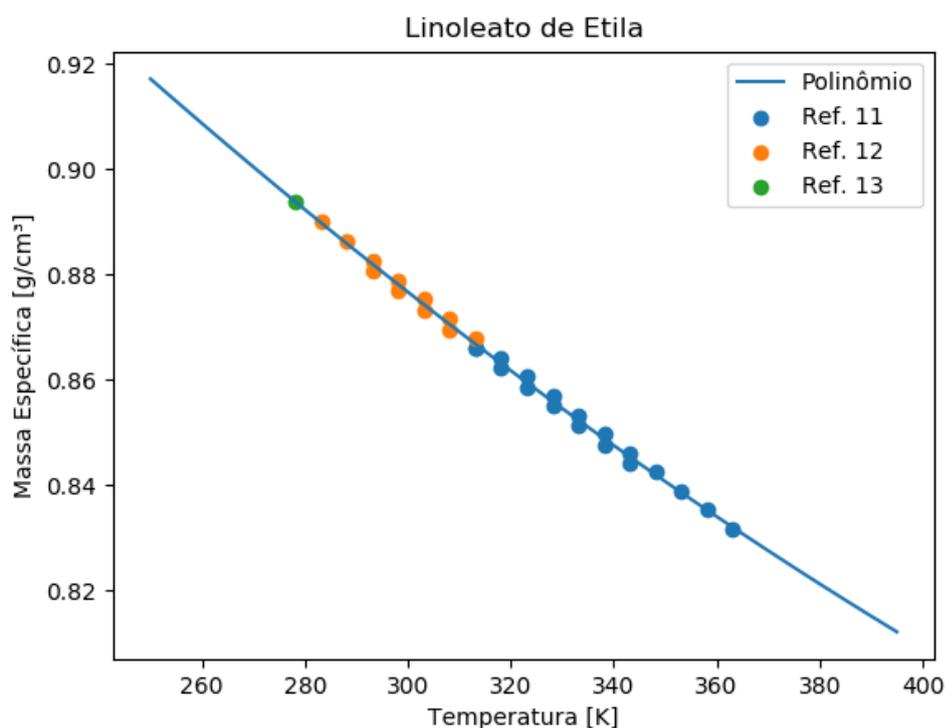


Figura 1 – Massa Específica vs Temperatura. Regressão dos dados experimentais à pressão atmosférica do etil tetradecanoato, realizada utilizando a função *polyfit* da biblioteca NumPy do Python.

Desenvolvimento do algoritmo de cálculo das raízes

Através das EdECs pode-se obter valores tanto para o volume molar da fase líquida, quanto como para a vapor; sendo a fase líquida representada pela raiz de menor valor e fase vapor de maior valor, caso apresente três raízes (SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOT, 2007). Apesar de as três raízes da EdEC poderem ser determinadas analiticamente, é comum obtê-las a partir de métodos iterativos. A Equação (8) refere-se à adaptação feita na Equação (1) para que se obtenha a raiz para a fase líquida.

$$V = b + (V + \epsilon b)(V + \sigma b) \left[\frac{RT + bP - VP}{a(T)} \right] \quad (8)$$

Utilizando como valor inicial de $V = b$, a Equação (8) converge para uma raiz do tipo líquido.

Na Tabela 2 constam os parâmetros da Equação (8) para cada uma das EdECs avaliadas, juntamente das equações.

Tabela 2 - Especificações dos parâmetros das Equações Cúbicas de Estado

| EdEC | $\alpha(T_r)$ | σ | ϵ | Ω | Ψ | Z_c |
|------|-----------------------------|----------------|----------------|----------|---------|---------|
| VdW | 1 | 0 | 0 | 1/8 | 27/64 | 3/8 |
| RK | $T_r^{-1/2}$ | 1 | 0 | 0,08664 | 0,42748 | 1/3 |
| SRK | $\alpha_{SRK}(T_r; \omega)$ | 1 | 0 | 0,08664 | 0,42748 | 1/3 |
| PR | $\alpha_{SRK}(T_r; \omega)$ | $1 + \sqrt{2}$ | $1 - \sqrt{2}$ | 0,07780 | 0,45724 | 0,30740 |

$$\alpha_{SRK}(T_r; \omega) = [1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - T_r^{-1/2})]^2 \quad (9)$$

$$\alpha_{PR}(T_r; \omega) = [1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_r^{-1/2})]^2 \quad (10)$$

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r)R^2T_c^2}{P_c} \quad (11)$$

$$b = \frac{\Omega RT_c}{P_c} \quad (12)$$

Onde, Ω e Ψ são números que não dependem do componente, determinados através dos valores especificados de ϵ e σ ; R é a constante dos gases; P_c e T_c são a pressão crítica e a temperatura crítica, respectivamente.

No código desenvolvido neste trabalho, as raízes da fase líquida foram calculadas através da função *Fsolve* da linguagem de programação Python. Esta função entra com a equação em questão, a estimativa inicial e a tolerância admitida. Após o cálculo dos volumes pelas EdECs, no mesmo código, é realizado os cálculos dos volumes transladados de acordo com a Equação (5); e em seguida é realizada a análise estatística

Parâmetros estatísticos utilizados para a análise

Os parâmetros estatísticos representados nas Equações (13) e (14) foram utilizados na avaliação e comparação dos métodos presentes na Tabela 1. O DAM (Desvio Absoluto Médio) avalia a média dos desvios absolutos entre os valores calculados e os valores experimentais. O %DARM (Desvio Absoluto Relativo Médio) representa uma média geral dos desvios relativos em módulo.

$$DAM = \frac{1}{N_{dados}} \sum_j |V_{m_i}^{calc} - V_{m_i}^{exp}| \quad (13)$$

$$\%DARM = \frac{1}{N_{dados}} \sum_{i=1}^{N_{data}} \left| \frac{V_{m_i}^{calc} - V_{m_i}^{exp}}{V_{m_i}^{exp}} \right| \times 100 \quad (14)$$

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3 são apresentados os resultados à pressão ambiente das EdECs e correlações de translação de volume abordadas neste trabalho. De uma forma geral, o modelo de PR-LD obteve o melhor resultado (%DARM = 3,00% e DAM = 9,25 cm^3/mol) seguido do método de SRK-PX (%DARM = 5,98% e DAM = 13,14). O método de PR-UB obteve bom resultado para os compostos insaturados, com %DARM = 2,87%, porém não apresentou bons resultados para as outras subdivisões, o que é compreensível, dito que a correlação de translação de volume. UB (DE SANT'ANA; UNGERER; DE HEMPTINNE, 1999) foi desenvolvida para hidrocarbonetos a altas pressões. Das EdECs sem translação de volume, apenas o modelo de PR-ST (Peng-Robinson sem translação) apresentou resultados satisfatórios.

Na Figura 2, é mostrado o comportamento dos dados das massas específicas preditas, juntamente com os experimentais refinados do caproato de metila, em relação às temperaturas

em que os da literatura se encontram e à pressão atmosférica. De acordo com a análise estatística mostrada na Tabela 4, ficou evidente que os valores obtidos pelo método de PR-LD apresentaram os melhores resultados para qualquer subdivisão de ésteres feita neste trabalho. Vale destacar a exatidão que esta correlação tem quando se trata dos ésteres insaturados, apresentando: %DARM = 0,66% e DAM = 2,39 cm^3/mol .

Ainda na Figura 2, percebe-se que o modelo de PR-FV não é adequado para ésteres graxos, enquanto o modelo de SRK-PX apresenta um comportamento em relação à variação de temperatura muito semelhante aos dados experimentais. Vale destacar, na Figura 2, a precisão dos modelos de PR-LD e PR-NM entre (320 e 340) K

Tabela 3 – Resultados da análise da predição do volume molar à pressão atmosférica (0,83 bar \leq P \leq 1,032 bar)

| Parâmetro Estatístico | VdW-ST | RK-ST | SRK-ST | PR-ST | PR-UB | SRK-PX | PR-FV | PR-LD | PR-NM |
|---|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| Ésteres Saturados (1605 dados de 28 componentes) | | | | | | | | | |
| AAD (cm^3/mol) | 255,48 | 103,69 | 87,57 | 55,43 | 30,46 | 11,17 | 84,1 | 6,86 | 22,80 |
| %AARD (%) | 95,93 | 37,73 | 31,66 | 19,30 | 10,27 | 4,44 | 30,29 | 2,34 | 7,69 |
| Ésteres Insaturados (315 dados de 10 componentes) | | | | | | | | | |
| AAD(cm^3/mol) | 77,61 | 33,51 | 28,79 | 19,70 | 10,36 | 5,41 | 28,2 | 2,39 | 8,42 |
| %AARD (%) | 21,79 | 9,38 | 8,05 | 5,50 | 2,87 | 1,54 | 7,91 | 0,66 | 2,34 |
| Ésteres Metílicos (1072 dados de 24 componentes) | | | | | | | | | |
| AAD(cm^3/mol) | 182,50 | 74,67 | 63,29 | 40,60 | 21,15 | 10,11 | 61,16 | 4,70 | 16,50 |
| %AARD (%) | 65,04 | 25,82 | 21,76 | 13,47 | 6,76 | 3,49 | 20,91 | 1,52 | 5,311 |
| Ésteres Eetílicos (848 dados de 14 componentes) | | | | | | | | | |
| AAD (cm^3/mol) | 150,59 | 62,53 | 53,08 | 34,53 | 19,67 | 6,47 | 51,31 | 4,55 | 14,72 |
| %AARD (%) | 52,69 | 21,29 | 17,96 | 11,32 | 6,3 | 2,49 | 17,29 | 1,47 | 4,73 |
| No geral (1920 dados de 28 componentes) | | | | | | | | | |
| AAD (cm^3/mol) | 333,09 | 137,21 | 116,37 | 75,14 | 40,83 | 16,58 | 112,48 | 9,25 | 31,22 |
| %AARD (%) | 117,73 | 47,11 | 39,72 | 24,80 | 13,14 | 5,98 | 38,21 | 3,00 | 10,04 |

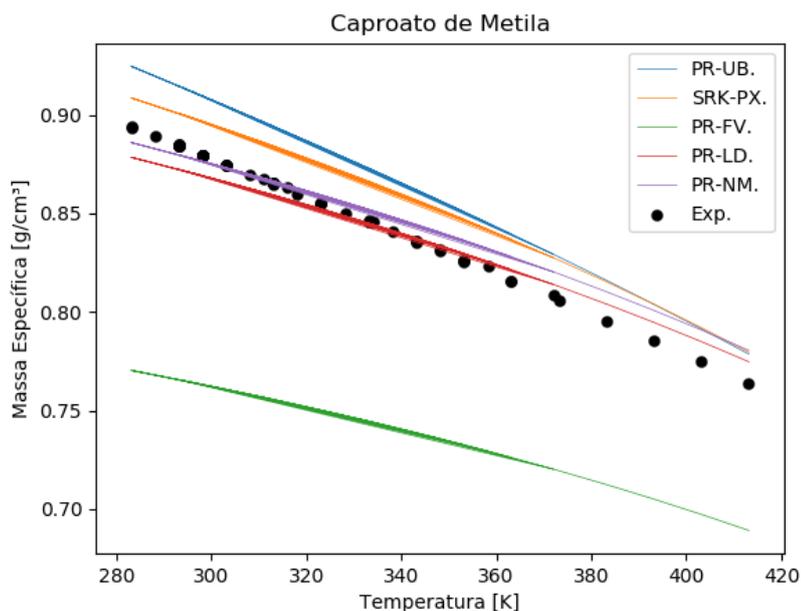


Figura 2 – Massa Específica x Temperatura para o caproato de metila calculado pelas 5 correlações de translação de volume.

Na Tabela 4, encontra-se a análise estatística feita para altas pressões, mas desta vez para 17 ésteres, pois não foram encontrados dados nestas condições para todos os 38 componentes do banco de dados. Verificou-se que os resultados obtidos não são favoráveis para as mesmas correlações que apresentaram bons comportamentos em pressão ambiente. Os resultados dos métodos de translação de volume não possuem melhorias quando aplicadas às suas respectivas equações de estado cúbicas, pelo contrário, a EdEC de Peng e Robinson (PR-ST) foi a equação que apresentou os valores mais satisfatórios para todas as subdivisões destacadas, principalmente para os ésteres insaturados, onde obteve: %DARM = 4,99%; DAM = 17,09 cm^3/mol .

Tabela 4 – Resultados da predição do volume molar a altas pressões

| Parâmetro Estatístico | VdW-ST | RK-ST | SRK-ST | PR-ST | PR-UB | SRK-PX | PR-FV | PR-LD | PR-NM |
|---|--------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| Ésteres Saturados (1951 dados de 13 componentes) | | | | | | | | | |
| AAD(cm^3/mol) | 50,68 | 34,19 | 27,57 | 20,87 | 30,86 | 63,36 | 22,96 | 44,32 | 33,70 |
| %AARD (%) | 20,32 | 13,74 | 11,11 | 8,64 | 12,84 | 25,40 | 9,06 | 17,71 | 13,74 |
| Ésteres Insaturados (1051 dados de 4 componentes) | | | | | | | | | |
| AAD(cm^3/mol) | 40,35 | 32,60 | 24,42 | 17,09 | 25,30 | 66,33 | 19,31 | 35,95 | 26,56 |
| %AARD (%) | 11,54 | 9,55 | 7,11 | 4,99 | 7,49 | 19,50 | 5,53 | 10,57 | 7,83 |
| Ésteres Metílicos (1975 dados de 10 componentes) | | | | | | | | | |
| AAD(cm^3/mol) | 59,59 | 44,52 | 34,31 | 25,26 | 37,71 | 84,04 | 25,80 | 50,75 | 39,00 |

| | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| %AARD (%) | 21,08 | 15,67 | 12,17 | 9,22 | 13,80 | 29,34 | 9,108 | 18,12 | 14,16 |
| Ésteres Etílicos (1027 dados de 7 componentes) | | | | | | | | | |
| AAD(cm^3/mol) | 31,43 | 22,19 | 17,68 | 12,70 | 18,45 | 45,66 | 16,47 | 29,52 | 21,27 |
| %AARD (%) | 10,79 | 7,62 | 6,06 | 4,41 | 6,53 | 15,55 | 5,48 | 10,1 | 7,41 |
| Overall (3002 dados de 17 componentes) | | | | | | | | | |
| AAD(cm^3/mol) | 91,03 | 66,72 | 51,99 | 37,96 | 56,16 | 129,70 | 42,27 | 80,28 | 60,26 |
| %AARD (%) | 31,87 | 23,29 | 18,23 | 13,63 | 20,34 | 44,90 | 14,59 | 28,29 | 21,57 |

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, quatro equações de estado cúbicas e cinco correlações de translação de volumes para o cálculo da massa específica de ésteres graxos em ampla faixa de temperatura e pressão foram avaliadas. Para o estudo, um algoritmo na linguagem Python foi desenvolvido. O modelo que apresentou melhores resultados para a predição da massa específica de ésteres graxos à pressão ambiente foi a equação de estado cúbica de Peng e Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) acoplada à correlação de translação de volume de Lin e Duan (LIN; DUAN, 2005), com %DARM = 3,00% e DAM = 9,25 cm^3/mol . Já para condições de altas pressões, surpreendentemente, a equação de Peng e Robinson sem translação de volumes (PR-ST) apresentou os melhores resultados para todas as classes avaliadas, com %DARM = 4,99% e DAM = 17,09 cm^3/mol .

Neste sentido, recomenda-se, para trabalhos futuros, o desenvolvimento de correlações de translação de volumes exclusiva para ésteres graxos, que sejam capazes de predizer a massa específica em ampla faixa de temperatura e pressão com boa acurácia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP) pelo financiamento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- DE SANT'ANA, H. B.; UNGERER, P.; DE HEMPTINNE, J. C. Evaluation of an improved volume translation for the prediction of hydrocarbon volumetric properties. **Fluid Phase Equilibria**, v. 154, n. 2, p. 193–204, 1999.
- DO CARMO, F. R. **Determinação de Propriedades do Biodiesel Utilizando Modelos Preditivos**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2014.

- FORERO, G. L. A.; VELÁSQUEZ, J. J. A. A generalized cubic equation of state for non-polar and polar substances. **Fluid Phase Equilibria**, v. 418, p. 74–87, 2016.
- LIN, H.; DUAN, Y. Y. Empirical correction to the Peng-Robinson equation of state for the saturated region. **Fluid Phase Equilibria**, v. 233, n. 2, p. 194–203, 2005.
- MARTIN, J. J. Cubic Equations of State-Which? **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 18, n. 2, p. 81–97, 1979.
- NAZARZADEH, M.; MOSHFEGHIAN, M. New volume translated PR equation of state for pure compounds and gas condensate systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 337, p. 214–223, 2013.
- PÉNELOUX, A.; RAUZY, E.; FRÉZE, R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 8, n. 1, p. 7–23, 1982.
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.
- REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. **Symposium on Thermodynamics and Molecular Structure of Solutions**, p. 233–244, 1948.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. [s.l: s.n.].
- SOAVE, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong EOS. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.
- VALDERRAMA, J. O. The State of the Cubic Equations of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1603–1618, abr. 2003.