

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Ana Carolina Amaral de Macedo



**ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA ELL DE
SISTEMAS DA INDÚSTRIA DO BIODIESEL**

RIO DE JANEIRO

2024

Ana Carolina Amaral de Macedo

**ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA ELL DE SISTEMAS
DA INDÚSTRIA DO BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Ingrid Azevedo de Oliveira Young
André Ferreira Young

Rio de Janeiro

2024

Gerar a página da ficha catalográfica em <http://fichacatalografica.sibi.ufrj.br/> e substituir esta página por ela, no documento final.

Se o documento vier a ser impresso, esta página deverá ser impressa no verso da anterior (folha de rosto).

Ana Carolina Amaral de Macedo
Estimação de parâmetros para ELL de sistemas da Indústria do Biodiesel

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Engenheiro
Químico.

Aprovado em 17 de dezembro de 2024.

Ingrid Azevedo de Oliveira Young, D.ra, EQ/UFRJ.

André Ferreira Young, D.r, UFF.

Raquel Massad Cavalcante, D.ra, EQ/UFRJ

Vítor de Moraes Sermoud, D.r, ATOMS/UFRJ

Dedico meu trabalho ao meu avô Amaral

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus e a todas as suas interpretações que mantêm viva a esperança de tantos.

Aos meus pais, Adriana e Ubiraci, sou profundamente grata por sempre acreditarem em mim e nas minhas escolhas.

Dedico minha gratidão *in memoriam* àqueles que celebraram comigo o início da minha jornada na UFRJ, mas que, infelizmente, não estarão presentes para testemunhar o fim desse ciclo. Vocês fazem muita falta.

Sou imensamente grata aos meus orientadores, Prof^a Ingrid Azevedo e Prof^a André Young, pela paciência, incentivo e orientação ao longo desse processo.

E, por fim, agradeço aos membros da banca examinadora, Prof^a Raquel Massad e Prof^a Vítor Sermoud, por aceitarem participar da avaliação deste trabalho.

A todas e todos, meu sincero muito obrigada!

Tente mover o mundo – o primeiro passo será mover a si mesmo.
(Platão)

RESUMO

Macedo , Ana Carolina . **Estimação de parâmetros para ELL de sistemas da Indústria do Biodiesel.** Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Esse estudo apresenta uma metodologia para a estimação de parâmetros do modelo termodinâmico NRTL aplicado ao equilíbrio líquido-líquido (ELL) de sistemas da indústria do biodiesel relacionados à purificação de biodiesel. Foram analisados sistemas de Biodiesel (mamona/soja/pinhão manso) – água – glicerol, utilizando-se rotinas computacionais desenvolvidas em Python. Os resultados demonstraram uma boa capacidade de previsão das frações molares de biodiesel na fase éster, apresentando erros médios do modelo inferiores aos erros médios experimentais relatados na literatura. Entretanto, dificuldades foram encontradas na predição de componentes em concentrações muito baixas, como previsão das frações molares de água e glicerol na fase éster e biodiesel na fase aquosa. Concluiu-se que a ampliação da base de dados experimentais é essencial para maior confiabilidade dos parâmetros estimados.

Palavras-chave: biodiesel, equilíbrio líquido-líquido, modelo NRTL, otimização, termodinâmica.

ABSTRACT

MACEDO, Ana Carolina . **Estimação de parâmetros para ELL de sistemas da Indústria do Biodiesel.** Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

This study presents a methodology for estimating the parameters of the NRTL thermodynamic model applied to the liquid-liquid equilibrium (LLE) of systems in the biodiesel industry related to biodiesel purification. Systems composed of biodiesel (derived from castor, soybean, and jatropha), water, and glycerol were analyzed using computational routines developed in Python. The results demonstrated a good predictive capability for the molar fractions of biodiesel in the ester phase, with model mean errors lower than the experimental mean errors reported in the literature. However, challenges were encountered in predicting components at very low concentrations, such as the molar fractions of water and glycerol in the ester phase and biodiesel in the aqueous phase. It was concluded that expanding the experimental database is essential to improve the reliability of the estimated parameters.

Keywords: biodiesel, liquid-liquid equilibrium, NRTL model, optimization, thermodynamics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reação de Transesterificação

Figura 2 - Comparação entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Metil Lautaro - Água - Glicerol, utilizando parâmetros de Bell *et al.* (2013). Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 333,15 K e P 86 KPa.

Figura 3 - Comparação entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Metil Lautaro - Água - Glicerol, utilizando parâmetros estimados. Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 333,15 K e P 86 KPa.

Figura 4 - Comparação entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Biodiesel de Mamona FAEE- Água - Glicerol, utilizando parâmetros estimados. Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 303,15 K- 318,15 k -333,15 k e P 101,1 KPa.

Figura 5 - Comparação entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Biodiesel de Mamona FAEE - Água - Glicerol, utilizando parâmetros estimados. Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 303,15 K e P 101,1 KPa.

Figura 6 - Comparação entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Biodiesel de Mamona FAEE - Água - Glicerol, utilizando parâmetros estimados. Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 333,15 K e P 101,1 KPa.

Figura 7 - Comparação entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Biodiesel de Mamona FAME - Água - Glicerol, utilizando parâmetros estimados. Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 333,15 K e P 101,1 KPa.

Figura 8 - Diagrama ternário Mamona FAEE(BIO) - Água (WAT) - Glicerol(GLI). T 303,15 K e P 101,1 KPa. Linha pontilhada (dados experimentais) e linha contínua (valores calculados pelo modelo NRTL).

Figura 9 - Diagrama ternário Mamona FAEE (BIO) - Água (WAT) - Glicerol (GLI) . T 333,15 K e P 101,1 KPa. Linha pontilhada (dados experimentais) e linha contínua (valores calculados pelo modelo NRTL).

Figura 10 - Diagrama ternário Mamona FAME(BIO) - Água(WAT) - Glicerol(GLI). T 303,15 K e P 101,1 KPa. Calculado pelo Modelo NRTL.

Figura 11 - Comparaçao entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Biodiesel Pinhão Manso FAEE - Água - Glicerol, utilizando parâmetros estimados. Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 303,15 K e P 93,7 KPa.

Figura 12 - Comparaçao entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Biodiesel Pinhão Manso FAEE - Água - Glicerol, utilizando parâmetros estimados. Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 333,15 K e P 93,7 KPa.

Figura 13 - Diagrama ternário Pinhão manso FAEE (BIO) - Água (WAT) - Glicerol(GLI) . P 93,7 KPa. Calculado pelo Modelo NRTL. (a) T 303,15 K (b) T 333,15 K

Figura 14 - Comparaçao entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Biodiesel Soja FAME - Água - Glicerol, utilizando parâmetros estimados. Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 303,15 K e P 101,1 KPa.

Figura 15 - Diagrama ternário Soja FAME (BIO) - Água (WAT) - Glicerol (GLI). P 93,7 KPa T303,15 K. Calculado pelo Modelo NRTL.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo dos Sistemas de ELL dos artigos.

Tabela 2: Identificação e Quantificação das Variáveis e Parâmetros do Sistema ELL Biodiesel(1)(BIO) - Água(2)(W) - Glicerol(3)(GL).

Tabela 3: Identificação e Quantificação das Variáveis e Parâmetros do Sistema ELL Biodiesel(1)(BIO) - Água(2)(W) - Glicerol(3)(GL) (parâmetros dependentes da temperatura).

Tabela 6: Sistemas de lavagem de biodiesel usados para estimar parâmetros NRTL.

Tabela 7: Resultado dos Parâmetros estimados por matéria-prima e temperatura para sistemas de Biodiesel(1) - Água(2) - Glicerol(3).

Tabela 8: Valores de composição global para o sistema de Biodiesel de Mamona(Bio) – Água(W) – Glicerol(GL).

Tabela 9: Valores de composição global para o sistema de Biodiesel de Soja(Bio) - Água(W) - Glicerol(GL).

Tabela 10: Dados do ELL do sistema mamona FAEE(BIO) - água(W) - glicerol(GL) calculados pelo modelo NRTL.

Tabela 11: Dados de Equilíbrio líquido para sistema ternário de Biodiesel de Pinhão Manso FAEE (BIO) - Água(W) - Glicerol(GL).

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NRTL: Non-Random Two-Liquid

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ELL: Equilíbrio Líquido-Líquido

FAME: Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (Fatty Acids Methyl Esters)

FAEE: Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos (Fatty Acids Ethyl Esters)

NRTL: Non-Random Two-Liquid

PSO: Particle Swarm Optimization

UNIQUAC: Universal Quasi-Chemical

LISTA DE SÍMBOLOS

R: Constante dos gases ideais

T: Temperatura

P: Pressão

V: Volume molar

S: Entropia

G: Energia de Gibbs

μ : Potencial químico

x_i : Fração molar do componente i em uma fase

γ_i : Coeficiente de atividade do componente i

α_{ij} : Parâmetro de não-aleatoriedade no modelo NRTL

$A_{ij}, A_{ji}/\tau_{ij}$: Parâmetros de interação binários do modelo NRTL

φ : Função de distribuição das fases

β : Fator de partição de fase

K_i : Constante de equilíbrio do componente i

Z_i : Composição global do componente i

F: Número de graus de liberdade no sistema

G^e : Energia de Gibbs em excesso

ΔG : Energia de Gibbs de mistura

$\Delta \mu$: Diferença de potencial químico entre fases

λ : Função de ajuste nos modelos termodinâmicos

F_{obj} : Valor da função objetivo

Y_c : Conjunto de composições de saídas calculadas

Y_{exp} : Conjunto de composições experimentais do artigo

f_i^{\square} : Fugacidade do componete i

σ^2 : Variância

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SUAS MATRIZES	15
1.2 O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E DESAFIOS NA MODELAGEM	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 SISTEMAS DE ELL DA INDÚSTRIA DO BIODIESEL	17
2.1.1 Biodiesel de Pinhão-Manso	17
2.1.2 Biodiesel de Mamona	18
2.1.3 Biodiesel de Soja	18
2.2 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO	19
2.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO- LÍQUIDO.....	20
2.4 MODELOS TERMODINÂMICOS PARA ELL	21
2.4.1 Modelo NRTL	21
2.5 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS.....	22
2.5.1 Função Objetivo.....	23
2.5.2 Otimização por enxame de partículas	23
3 METODOLOGIA.....	25
3.1 ALGORITIMO DE CÁLCULO DE FRAÇÕES MOLARES	27
3.1.1 Modelo com parâmetros dependentes da temperatura	28
3.2 ALGORITIMO DE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	28
3.2.1 Estimação com parâmetros dependentes da Temperatura	30
3.3 CRITÉRIO DE AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS.....	30
4 RESULTADOS	31
4.1 VALIDAÇÃO DO MODELO	31
4.2 VALIDAÇÃO DO ESTIMADOR	33
4.2.1 Estimação com parâmetros dependentes da temperatura.....	35
4.3 ESTIMAÇÕES DE PARÂMETROS NRTL PARA SISTEMAS DE LAVAGEM DO BIODIESEL	36
4.3.1 Mamona.....	39
4.3.2 Pinhão manso	44
4.3.3 Soja.....	46
5 CONCLUSÕES.....	50
6 REFERÊNCIAS	51

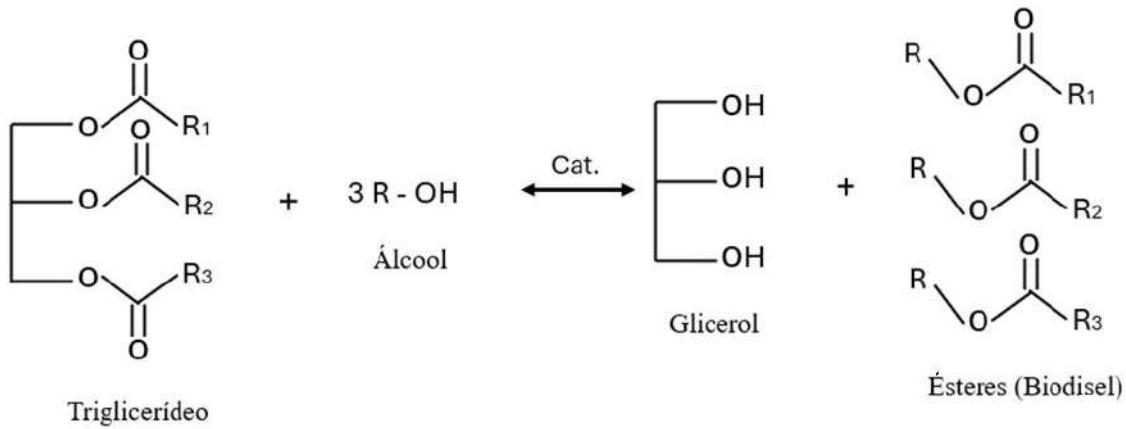
1 INTRODUÇÃO

1.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SUAS MATRIZES

O biodiesel, um biocombustível produzido a partir de fontes renováveis, tem se destacado como uma alternativa ambientalmente responsável para atender à crescente demanda energética global. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define o biodiesel como um combustível composto por ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, obtidos a partir de óleos vegetais ou gorduras animais. Sua produção ocorre comercialmente por meio de um processo químico denominado transesterificação, no qual triglicerídeos reagem com um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador (ANP, 2024).

Essa reação não gera apenas os ésteres alquílicos (o biodiesel propriamente dito), mas também resulta no glicerol como subproduto, conforme o esquema mostrado na Figura 1. O biodiesel só pode ser comercializado após passar por processos de purificação para adequação à especificação da qualidade.

Figura 1 - Reação de Transesterificação



Triglicerídeo

Fonte: Elaboração Própria

No que diz respeito à escolha do álcool utilizado na transesterificação, o metanol apresenta vantagens em termos de rendimento e eficiência. No entanto, no Brasil, o etanol é cogitado como opção devido à sua grande disponibilidade e ao sistema de produção altamente consolidado no país. O Brasil, como um dos maiores produtores mundiais de etanol, encontra

nesse recurso uma solução tecnicamente viável e estrategicamente alinhada às suas políticas energéticas (NDIAYE *et al.*, 2005).

Os maiores benefícios do biodiesel são ser biodegradável, não tóxico e sua queima emite menos poluentes do que a queima tradicional de diesel de petróleo. No contexto brasileiro, o biodiesel desempenha um papel crucial na busca por uma matriz energética mais limpa e sustentável, por este motivo recebe incentivos fiscais. O Brasil, conhecido por sua vasta e rica diversidade de fontes potenciais para a produção de biodiesel, está bem posicionado para explorar essa vantagem. Com inúmeras matérias-primas à disposição, como óleos vegetais (soja; pinhão; mamona), gorduras animais e resíduos orgânicos, o país pode diversificar sua produção de biodiesel de maneira eficaz (ZHANG *et al.*, 2003).

1.2 O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E DESAFIOS NA MODELAGEM

Para este trabalho é importante ressaltar que após a síntese do biodiesel obteve-se uma mistura com biodiesel e glicerol, ambos componentes no estado líquido. Logo, existe a necessidade de um processo de separação dessas substâncias para obtenção do produto de interesse, que é o biodiesel. Essa separação é feita a partir de um processo chamado lavagem (ZHANG *et al.*, 2003), que se baseia no equilíbrio líquido-líquido (ELL). Esse equilíbrio pode ser representado por modelos termodinâmicos considerando um sistema composto majoritariamente por biodiesel, água e glicerol.

O processo de lavagem de biodiesel apresenta desafios significativos em sua modelagem devido à influência de variáveis interdependentes, como temperatura, quantidade de água e composição da matéria-prima, que afetam a eficácia da remoção de impurezas. Além disso, a formação de emulsões durante a lavagem e a necessidade de coadjuvantes complicam a previsão do comportamento do sistema. Essa dificuldade é abordada na literatura, como no artigo de Zhang et al. (2023), que destacam a diferença obtida nos resultados quando comparados dois modelos termodinâmicos: NRTL e UNIQUAC.

Com base nisso, este trabalho tem como objetivo estimar os parâmetros do modelo termodinâmico NRTL para descrever o equilíbrio líquido-líquido (ELL) em diferentes sistemas de lavagem de biodiesel obtido a partir de pinhão-manso, soja e mamona. Para isso, foram utilizados dados experimentais da literatura, organizados de acordo com as fontes de biodiesel. A estimativa dos parâmetros foi realizada por meio de uma rotina desenvolvida em Python, composta por dois scripts integrados: um para a simulação do modelo termodinâmico NRTL com algoritmo de flash e outro dedicado à otimização e estimativa dos parâmetros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SISTEMAS DE ELL DA INDÚSTRIA DO BIODIESEL

Esta revisão analisa três artigos que investigaram os dados de equilíbrio para sistemas contendo biodiesel produzido a partir de diferentes matérias-primas (pinhão-manso, mamona e soja), com enfoque em suas propriedades termodinâmicas e a modelagem desses sistemas. É relevante ressaltar que esses são os estudos mais recentes, o que mostra uma necessidade mais estudos desse tipo de sistema.

Além disso, é importante destacar que os trabalhos citados utilizam cálculos baseados na composição local, que consideram as condições de equilíbrio em pontos específicos do sistema, fornecendo informações detalhadas sobre as composições em cada local. Por outro lado, este estudo adota o cálculo de flash, que é um método mais sofisticado. O cálculo de flash calcula as frações molares globais de cada fase (líquido e vapor), integrando o equilíbrio de fases ao balanço de massa e energia do sistema. Essa abordagem permite analisar o comportamento global do sistema sob condições específicas de pressão e temperatura, tornando-a especialmente útil para aplicações industriais e projetos de separação em larga escala.

2.1.1 Biodiesel de Pinhão-Manso

O estudo de Silva et al. (2013) explorou o ELL de sistemas contendo biodiesel de óleo de pinhão-manso, conhecido por sua alta produtividade de óleo, aproximadamente 10 vezes maior que a da soja. Durante a reação de transesterificação, o excesso de álcool e água gera misturas complexas compostas por ésteres, álcool, catalisador, sabões, óleo não reagido e glicerol, caracterizando um sistema complexo para purificação.

Os dados de equilíbrio foram obtidos para sistemas ternários e quaternários contendo ésteres metílicos (FAME) e etílicos (FAEE) de pinhão-manso, glicerol, metanol, etanol e água. O método de ponto de nuvem foi utilizado para determinar as curvas binodais, e os resultados foram modelados com UNIQUAC. Os resultados para o sistema biodiesel – água – glicerol mostraram que o FAME é praticamente insolúvel em água e glicerol, independente da temperatura, enquanto a solubilidade aumenta com a elevação térmica em sistemas contendo metanol. Adicionalmente, foi constatado que glicerol e a água são completamente miscíveis, permitindo o uso de água como agente de purificação devido à sua baixa solubilidade na fase rica em FAME ou FAEE. Concluiu-se que o modelo UNIQUAC representou satisfatoriamente os dados experimentais, mesmo em sistemas altamente não ideais.

2.1.2 Biodiesel de Mamona

Mazutti et al. (2013a) investigaram o LLE de sistemas contendo biodiesel de óleo de mamona, uma alternativa sustentável que não compete diretamente com óleos alimentícios. Este óleo é altamente solúvel em álcool, o que dificulta a etapa de purificação.

Semelhante ao estudo anterior, os dados de equilíbrio foram obtidos para sistemas contendo FAME e FAEE de mamona, glicerol, metanol, etanol e água, e os resultados foram modelados com UNIQUAC. Os resultados indicaram que o biodiesel de mamona apresenta alta solubilidade em metanol e etanol, mas solubilidade limitada em água e glicerol. Foi observado que, mesmo em diferentes temperaturas, o FAME é insolúvel na fase aquosa, enquanto a elevação da temperatura aumenta a solubilidade mútua de glicerol e água na fase éster. Os dados de equilíbrio para os sistemas contendo FAME e FAEE são semelhantes, mas observa-se que os sistemas com FAEE apresentam uma região monofásica (miscível) maior do que a observada nos sistemas com FAME. O modelo UNIQUAC mais uma vez demonstrou-se eficiente na representação dos dados experimentais.

2.1.3 Biodiesel de Soja

No trabalho de Mazutti et al. (2013b), o foco foi o biodiesel de soja, amplamente utilizado na indústria. Os sistemas analisados incluíram FAME e FAEE de soja, glicerol, metanol, etanol e água. Os métodos de determinação e modelagem foram os mesmos descritos nos estudos anteriores.

O biodiesel de soja mostrou maior solubilidade em álcoois (metanol e etanol) em comparação ao glicerol e à água, com a solubilidade aumentando em temperaturas elevadas. Assim como nos estudos com pinhão-manso e mamona, foi observado que o FAME é praticamente insolúvel em glicerol e água, e que a água pode ser usada para purificar o biodiesel devido à sua miscibilidade com o glicerol. O modelo UNIQUAC novamente demonstrou-se eficaz na representação dos dados experimentais, validando sua aplicação em sistemas não ideais.

2.2 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

O estado de equilíbrio de um sistema fechado é aquele estado no qual a energia de Gibbs total é um mínimo em relação a todas as possíveis mudanças de temperatura T e pressão P (VAN NESS, 2007). O estado de equilíbrio pode ser representado matematicamente pelas equações 1 e 2, e esse conjunto de equações é chamado de critério de estabilidade:

$$(dG)T, P = 0 \quad (1)$$

$$(d^2G)T, P > 0 \quad (2)$$

Ainda em um sistema fechado constituído por duas fases em equilíbrio, cada fase individual está aberta para a outra, e pode ocorrer transferência de massa entre as fases. Portanto, primeiro define-se a energia de Gibbs para cada fase:

$$(dG)^I = (nV)^I dP - (nS)^I dT + \sum_i \mu_i^I dn_i^I \quad (3)$$

$$(dG)^{II} = (nV)^{II} dP - (nS)^{II} dT + \sum_i \mu_i^{II} dn_i^{II} \quad (4)$$

onde I e II são as fases; S entropia do sistema; T temperatura; V volume do sistema; P pressão; μ_i^{\square} Potencial químico do componente i; n_i números de mols do componente i.

Em seguida, admite-se uniformidade de T e P no sistema e que a energia de Gibbs total do sistema é a soma das equações (3) e (4) com a seguinte estrutura, considerando que estamos lidando com propriedades molares parciais (VAN NESS, 2007)

$$nM = (nM^I) + (nM^{II}) \quad (5)$$

onde n é o numero de mols e M é energia de Gibbs.

Após alguns algebrismos, obtém-se:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (i = 1,2, \dots N) \quad (6)$$

onde N é o número de componentes presentes no sistema.

Colocando em palavras a Equação (6): múltiplas fases nas mesmas T e P estão em equilíbrio de forma que o potencial químico de cada espécie é o mesmo em todas as fases.

Para utilização da Equação (6) em problemas específicos de equilíbrio de fases, faz-se necessário o uso de modelos para descrever o comportamento de soluções.

2.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO- LÍQUIDO

Certos pares de espécies químicas, quando misturados em uma determinada faixa de composições para formar uma única fase líquida, podem não satisfazer o critério de equilíbrio definido nas equações 1 e 2. Logo, nessa faixa de composições, os sistemas formados se dividem em duas fases líquidas com composições diferentes. Quando essas fases estão em equilíbrio termodinâmico, o fenômeno é um exemplo de equilíbrio líquido-líquido (ELL).

Conforme visto no item anterior, o tratamento termodinâmico do equilíbrio de fases em sistemas multicomponentes utiliza o conceito de potencial químico. Duas fases alcançam o equilíbrio termodinâmico quando têm a mesma temperatura e pressão, e o potencial químico de cada componente é igual em ambas as fases. No entanto, as características complexas do potencial químico limitam seu uso prático. Porém, Lewis definiu o conceito de fugacidade, uma propriedade equivalente mais simples de se usar, facilitando a aferição dos critérios de equilíbrio (PRAUSNITZ *et al.*, 1980).

Quando se utiliza o conceito de fugacidade no equilíbrio líquido-líquido, todas as equações são satisfeitas quando:

$$f_i^I = f_i^{II} \quad (7)$$

onde f é a fugacidade do componente i nas fases I e II.

A Equação (7) pode ser reescrita em função do coeficiente de atividade:

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II} \quad (8)$$

$$\sum_i x_i^I = 1 \text{ e } \sum_i x_i^{II} = 1 \quad (9)$$

onde γ é o coeficiente de atividade e x a fração molar dos componentes nas suas respectivas fases. O coeficiente de atividade é comumente calculado por modelos termodinâmicos, que serão abordados no próximo item.

A Equação 9 apresenta uma relação importante que indica que a soma das frações molares numa fase é sempre igual 1.

Vale ressaltar que para resolução de N equações de ELL com variáveis intensivas (T, P e $N \cdot I$ frações molares), aplica-se a regra de fases da seguinte forma:

$$F = 2 - \pi + N$$

$$F = 2 - 2 + N = N \quad (10)$$

onde F é o grau de liberdade, π o número de fases e N o número de componentes.

2.4 MODELOS TERMODINÂMICOS PARA ELL

A predição do equilíbrio líquido-líquido pode ser resolvida tendo como base relações termodinâmicas, nas quais a expressão para o coeficiente de atividade tradicionalmente é obtida através de um modelo de energia livre de Gibbs.

Estes modelos fazem uso de parâmetros ajustáveis para predição das interações que ocorrem entre as moléculas das diferentes espécies na mistura. Alguns exemplos são: Margules, Van Laar, Redlich-Kister, Wilson, UNIQUAC e o NRTL, que será o foco do próximo item.

2.4.1 Modelo NRTL

O modelo Non-Random Two-Liquid (NRTL) é um modelo baseado no conceito de composição local. Ele apresenta três parâmetros binários para cada par de componentes: parâmetros de interação A_{ij} e A_{ji} ; e o parâmetro *non-randomness* de assimetria $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. Por definição, $A_{ii} = 0$ e $\alpha_{ii} = 0$ para todos os componentes i (ABREU, 2010). É relevante ressaltar que o parâmetro de interação que aqui é representado com a letra “A” é comumente encontrado representado pela letra grega “τ” na literatura.

No modelo, a energia de Gibbs em excesso é dada por:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \sum_{j=1}^n \Lambda_{ij} x_j}{\sum_{j=1}^n G_{ij} x_j} \quad (11)$$

onde,

$$G_{ij} = \exp\left(\frac{-\alpha_{ij} A_{ij}}{T}\right) \quad e \quad \Lambda_{ij} = \frac{A_{ij} G_{ij}}{T}. \quad (12)$$

Λ e G podem ser expressas como matrizes conforme as equações 13 e 14:

$$G = \exp(-T^{-1}\alpha o A) \quad (13)$$

$$\Lambda = T^{-1} A o G \quad (14)$$

Além disso, os parâmetros de interação binária A_{ij} podem ser escritos em função da temperatura:

$$A_{ij} = a_{ij} + b_{ij} \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1 \right) \quad (15)$$

E o modelo pode ser escrito para o coeficiente de atividade conforme Equação 16 (OLIVEIRA *et al*, 2018):

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j A_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[A_{ij} - \frac{\sum_k A_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (16)$$

Para utilizar a Equação 15, em estimativas onde os parâmetros não dependem da temperatura, é necessário estimar diretamente os valores do parâmetro "A". Alternativamente, em casos que se deseja estimar parâmetros que dependem da temperatura, deve-se estimar os parâmetros "a" e "b" utilizando Equação 14 para só assim obter valores de "A" que serão usados na Equação 15.

2.5 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Os procedimentos de estimativa de parâmetros constituem a ponte que conecta as observações experimentais à interpretação teórica e quantitativa do problema. A questão é dividida em três subproblemas distintos. O primeiro envolve estabelecer uma métrica (também chamada de “função objetivo”) adequada. O segundo subproblema é identificar o ponto ótimo dessa métrica, seja um mínimo ou um máximo, dependendo da lógica da métrica aplicada. O terceiro subproblema envolve formular uma interpretação estatística precisa dos parâmetros estimados e a qualidade das previsões feitas com o modelo (SCHWAAB e PINTO, 2007).

2.5.1 Função Objetivo

Do ponto de vista estritamente matemático, define-se a função objetivo como uma função de distância entre dois elementos quaisquer x e y de um conjunto, representada usualmente por $d(x,y)$ (SCHWAAB e PINTO, 2007).

No problema de estimativa de parâmetros, x e y representam conjuntos de vetores. Por exemplo, x é o conjunto contendo os dados experimentais (y^e) e y é o conjunto contendo os dados calculados pelo modelo (y^m). Com “N” dados experimentais disponíveis, y^e e y^m são vetores em RN, ou seja, possuem N valores reais. Assim, qualquer métrica de distância em R pode ser usada para medir a diferença entre, y^e e y^m . Isso pode ser feito, por exemplo, com a média dos desvios quadráticos dividido pela variância conforme Equação 16.

$$d(y^e, y^m) = \sum_{k=1}^{NEXP} \sum_{i=1}^{NVSAI} \frac{(y_{k,i}^e - y_{k,i}^m)^2}{\sigma_{k,i}^2} \quad (16)$$

onde, NEXP é o número de experimentos, NVSAI é o número de variáveis de saídas e σ^2 é a variância.

Assim, pode-se utilizar esse recurso matemático para determinar os valores dos parâmetros que minimizam a distância entre os pontos experimentais e aqueles calculados pelo modelo. Atualmente, existem diversas maneiras de otimizar a função objetivo. A seguir, explica-se com mais detalhes o método de otimização utilizado neste trabalho.

2.5.2 Otimização por enxame de partículas

O algoritmo Particle Swarm Optimization (PSO), ou Enxame de Partículas, é um método de otimização inspirado nos padrões de enxames observados na natureza. A qualidade dos resultados obtidos por cada teste de partícula é avaliada a partir de uma função objetivo. Cada partícula fornece uma possível solução, direta ou indireta, e a ausência da necessidade de definições precisas sobre o espaço de busca caracteriza o PSO como um método capaz de otimizar funções complexas. (CLEVESTON, 2018).

No algoritmo PSO, um conjunto de partículas i é chamado de enxame, sendo “si” a posição de cada partícula deste enxame. Cada partícula utiliza uma equação de velocidade para atualizar sua posição e deslocar-se no espaço, que deve ser pré-definido por um limite superior e inferior de cada parâmetro sendo ajustado.

O algoritmo armazena duas categorias de informações de posições para definir a melhor solução para o sistema: a posição que resultou no melhor valor da função objetivo que cada partícula já obteve (Pbest); e a posição que resultou no melhor valor da função objetivo entre todas as partículas do enxame (Gbest). O procedimento de atualização da posição das partículas consiste, portanto, na aplicação das seguintes equações (SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$v_{i,d}^{k+1} = w \cdot v_{i,d}^k + c_1 \cdot r_1 (Pbest_{i,d}^k - \alpha_{i,d}^k) + c_2 \cdot r_2 (Gbest_{i,d}^k - \alpha_{i,d}^k) \quad (17)$$

$$\alpha_{i,d}^{k+1} = \alpha_{i,d}^k + v_{i,d}^k \quad (18)$$

onde K é o número de iteração, i é a partícula e d é a direção de busca; v é a velocidade e α é a posição no espaço de busca; w peso de inércia; c1 e c2 são duas contantes positivas chamadas de cognitivo e social respectivamente; r1 e r2 são dois números aleatórios no intervalo de [0,1].

O funcionamento do PSO segue as seguintes etapas (CLEVESTON, 2018):

- 1) Inicializa-se aleatoriamente a posição das partículas do enxame dentro dos limites do espaço de busca definido.
- 2) Calcula-se a função objetivo de cada partícula.
- 3) Atualiza-se Pbest de cada partícula e Gbest do enxame.
- 4) Atualiza-se posição e velocidade das partículas.
- 5) Se o critério de parada é atingido, retorna-se a melhor solução (Gbest) e finaliza-se a execução. Se não, retorna-se ao passo 2.

3 METODOLOGIA

Este estudo tem como base de dados de ELL de quatro artigos distintos. O primeiro artigo, de Bell *et al.* (2013), utiliza o modelo NRTL, enquanto os outros três artigos, de Mazutti *et al.* (2013 a), Mazutti et al. (2013 b) e Silva *et al.* (2013), empregam o modelo UNIQUAC na modelagem dos dados obtidos experimentalmente.

O artigo de Bell *et al.* (2013) faz uso de metil ésteres de ácidos graxos extraídos e purificados, sem especificar a matéria-prima de origem. Devido à ausência dessa informação, este artigo foi utilizado exclusivamente para: 1- validar o modelo e 2- validar a adaptação do estimador de parâmetros.

A escolha desse artigo como referência de validação deve-se ao fato de ser o único, entre os quatro selecionados, que disponibiliza parâmetros do modelo NRTL. A validação foi realizada por meio de um teste utilizando os parâmetros fornecidos no próprio artigo. Os dados de equilíbrio do sistema metil laurato-água-glicerol apresentados no estudo foram comparados aos dados de equilíbrio calculados pelo modelo proposto neste trabalho.

Considerando que o objetivo é estimar parâmetros para diferentes matérias-primas, utilizaram-se como base de dados os dois artigos de Mazutti *et al.* (2013a,b) e o de Silva *et al.* (2013). Cada um desses artigos apresenta dados de equilíbrio para diferentes matérias-primas para a produção de biodiesel. Inicialmente, foram selecionados todos os dados de equilíbrio para sistemas de biodiesel - água - glicerol nas temperaturas disponíveis de 303,15 K, 318,15 K e 333,15 K. Após essa seleção, os dados foram plotados para uma pré-análise, a partir da qual foram escolhidos aqueles que apresentaram melhor comportamento que será visto mais adiante.

Neste trabalho, avaliou-se todos os sistemas descritos na Tabela 1.

Tabela 1 | Resumo dos Sistemas de ELL dos artigos

Autores	Sistema	Fonte Biodiesel	Qtd Expe	T(k)	P(kPa)	País	Modelos
Bell <i>et al.</i> (2013)	Metil laurato + água + glicerol	Não especificado Éster metil laurato	8	333,15	86	EUA	NRTL
Mazutti <i>et al.</i> (2013a)	FAME mamona + água + glicerol FAME mamona + água + glicerol FAME mamona + água + glicerol FAEE mamona + água + glicerol FAEE mamona + água + glicerol FAEE mamona + água + glicerol	Mamona	6 6 6 5 5 5	303,15 318,15 333,15 303,15 318,15 333,15	101,1 101,1 101,1 101,1 101,1 101,1	Brasil	UNIQUAC
Mazutti <i>et al.</i> (2013b)	FAME soja + água + glicerol FAME soja + água + glicerol FAME soja + água + glicerol FAEE soja + água + glicerol FAEE soja + água + glicerol FAEE soja + água + glicerol	Soja	6 6 6 3 3 3	303,15 318,15 333,15 303,15 318,15 333,15	101,1 101,1 101,1 101,1 101,1 101,1	Brasil	UNIQUAC
Silva <i>et al.</i> (2013)	FAME pinhão manso + água + glicerol FAME pinhão manso + água + glicerol FAME pinhão manso + água + glicerol FAEE pinhão manso + água + glicerol FAEE pinhão manso + água + glicerol FAEE pinhão manso + água + glicerol	Pinhão-Manso	5 5 5 5 5 5	303,15 318,15 333,15 303,15 318,15 333,15	93,7 93,7 93,7 93,7 93,7 93,7	Brasil	UNIQUAC

Fonte: Elaboração própria

Cada experimento (Qtd exp), indicado na Tabela 1, corresponde à saída de quatro valores de frações molares. Por exemplo, para um ponto, são fornecidos os valores das frações molares de biodiesel (X^{I}_{BIO}) e água (X^{I}_W) na fase éster, além das frações molares de biodiesel (X^{II}_{BIO}) e água (X^{II}_W) na fase aquosa.

3.1 ALGORITIMO DE CÁLCULO DE FRAÇÕES MOLARES

O *script* do modelo desse trabalho é uma adaptação baseada num código em Python, de um sistema de etil acetato – água – etanol, previamente elaborado por Segtovich (2017).

O código utilizado é composto pelas funções *Gamma* para cálculo de coeficiente de atividade usando o modelo NRTL, *Flash* para cálculo das composições das fases e a função *Igues* para o cálculo do chute inicial de β e K .

A função *Gamma* calcula o coeficiente de atividade γ , essa função tem como base as equações 13, 14 e 16 do item 4.1.2 do modelo termodinâmico do tipo NRTL que calcula a não idealidade de misturas. Para este trabalho foi definido $\alpha = 0,2$ para todos os sistemas, em conformidade com a literatura de referência Bell *et al.*,(2013) sendo, portanto, considerado constante.

O algoritmo *ELLflash* calcula as frações molares dos componentes nas fases X^I (fase éster), X^{II} (fase aquosa) e valor de β . O algoritmo funciona com dois *loops* iterativos: um interno, que ajusta β com base na equação de Rachford-Rice (VAN NESS, 2007), e outro externo, que calcula K com base nas relações de coeficientes de atividade entre as duas fases. Além disso, o algoritmo verifica a convergência de β e K . Esse código tem como base as equações 19, 20 e 21.

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i(k_i - 1)}{1 + \beta(k_i - 1)} = 0 \quad (19)$$

onde,

$$X_i^I = \frac{z_i}{1 + \beta(k_i - 1)} \quad (20)$$

$$X_i^{II} = x_i k_i \quad (21)$$

$$\beta = \frac{n_I}{n_T} \quad (22)$$

onde, z é a composição global, K a contante de equilíbrio, β o fator de partição de fases, n_I número de mols da fase I, n_T número de mols total do sistema e i é o índice do componente.

Por fim, há a função *Iguess* que retorna valores iniciais K_0 e β_0 com base na composição global Z. Essa função calcula o coeficiente de atividade γ com a função *Modela*, determina uma estimativa das constantes de equilíbrio chamada K_{lin} e usa esse K_{lin} para definir β_0 , X_{i0}^I e X_{i0}^{II} , que são entradas da função *Flash*.

3.1.1 Modelo com parâmetros dependentes da temperatura

Com o objetivo de ampliar a quantidade de pontos experimentais utilizados em cada estimativa, optou-se por agrupar os dados exclusivamente em função das fontes de biodiesel. Essa abordagem elimina a necessidade de segmentação adicional dos grupos com base simultaneamente na fonte e na temperatura. Para isso, foi necessário que os parâmetros A_{ij} fossem considerados dependentes da temperatura. Assim, foi elaborada uma modificação na função *Model*, que define as entradas dos parâmetros da função *Gamma*, com a inclusão de uma função para descrever o parâmetro A_{ij} conforme descrito na Equação 15 do item 2.4.1. Nessa função foi dotada uma temperatura de referência (T_{ref}) como a média das temperaturas máximas e mínimas dos sistemas, de 318,15 K.

3.2 ALGORITIMO DE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Para a estimação de parâmetros, utilizou-se o *script Python* desenvolvido por Segtovich e Sermoud (2020), que foi adaptado para atender às necessidades específicas deste trabalho.

O código é composto pela função *Model*, que foi desenvolvida nesse estudo para conectar o modelo termodinâmico ao estimador de parâmetros, enquanto o estimador é estruturado pela função *FObj*, que avalia a correspondência entre os resultados de equilíbrio líquido-líquido do modelo e os dados de equilíbrio presentes nos artigos de referência. Em seguida, utiliza o algoritmo de minimização PSO (*Particle Swarm Optimization*) para encontrar o mínimo da função objetivo.

Em resumo, o objetivo do código é buscar os melhores parâmetros do modelo NRTL para cada sistema, a partir de uma comparação feita entre as frações molares calculadas pelo modelo e as frações molares reportadas nos artigos.

Essas frações molares são definidas pelas seguintes nomenclaturas: X_{BIO}^I fração molar de biodiesel na fase éster; X_w^I fração molar de água na fase aquosa; X_{BIO}^{II} fração molar de biodiesel na fase aquosa; X_w^{II} fração molar de água na fase aquosa.

Além disso, as seguintes nomenclaturas foram definidas para os conjuntos de dados: YC conjunto de valores das frações molares calculadas pelo modelo; Yexp conjunto de valores das frações molares experimentais.

O sistema de equilíbrio líquido-líquido (ELL) no estimador foi desenhado conforme Tabela 2.

Tabela 2| Identificação e Quantificação das Variáveis e Parâmetros do Sistema ELL Biodiesel(1)(BIO) - Água(2)(W) - Glicerol(3)(GL)

	Qtd Pts Exp	Símbolo	Descrição
Variáveis de Entrada	3	ZBIO ZW T	Composição Global /Temperatura
Variáveis de Saída	4	X ^I _{BIO} X ^I _W X ^{II} _{BIO} X ^{II} _W	Frações molares
Parâmetros	6	A ₁₂ A ₁₃ A ₂₁ A ₂₃ A ₃₁ A ₃₂	Parâmetros de interação NRTL

Fonte: Elaboração própria

A função *ObjF* é fundamentada na Equação 18 do item 2.5.1, que servirá como métrica principal para este trabalho.

A função objetivo foi a métrica utilizada para se avaliar o desempenho do modelo para os sistemas estudados, sendo necessário, nesse contexto, também estabelecer a variância das variáveis de saída desses sistemas.

Considerando a premissa de que todos os pontos do sistema possuem a mesma relevância e importância, optou-se por uma métrica que não privilegie ou enfoque em um ponto, fase ou substância específicos. Essa abordagem visa garantir que a análise seja realizada de forma equilibrada e imparcial, abrangendo o sistema como um todo de maneira homogênea.

Com base nesse princípio, assumiu-se que todas as variáveis de saída (ver Tabela 2) teriam a mesma variância. Para garantir consistência nos cálculos, essa variância foi fixada em um valor igual a 1E-8. Foi feita essa escolha pois todos os dados estão relatados até a quarta casa decimal, então foi considerado um desvio padrão σ de 1E-4 o que resulta na variância de 1E-8. Essa foi a forma de escolhida de padronização, visto que as referências não fornecem o valor do desvio padrão ou variância apenas informa o “standard error” experimental.

O “standard error” é uma medida estatística que avalia a precisão das estimativas obtidas de uma amostra em relação à população. Ele é calculado dividindo o desvio padrão da amostra pela raiz quadrada do tamanho da amostra, como o artigo não informa a quantidade de amostras não é possível obter o valor de desvio padrão.

Os “standard error’s” experimentais dos sistemas de mamona, pinhão-manso e soja são, respectivamente, 2,4% (Mazutti et al., 2013a), 2,1% (Silva et al., 2013) e 3,6% (Mazutti et al.,

2013b). Considerando o caso mais extremo, ao utilizar a menor fração molar relatada e multiplicá-la pelo erro correspondente do sistema, obtém-se uma precisão na sexta casa decimal. Por outro lado, ao usar a maior fração molar relatada e aplicar o erro do sistema, a precisão é reduzida para a segunda casa decimal.

Dessa forma, pode-se afirmar que, para frações molares de 1E-4, o erro experimental esperado impacta apenas a sexta casa decimal. Esse nível de precisão é extremamente detalhado e representa uma expectativa elevada para a modelagem dos dados. Por esse motivo, optou-se por utilizar um desvio padrão maior do que o reportado na literatura, de forma a melhor adequar os resultados ao contexto prático do estudo.

3.2.1 Estimação com parâmetros dependentes da Temperatura

Para fazer estimação de parâmetros dependentes da temperatura foi alterada a função *Model* que tinha como entrada os parâmetros NRTL, com essa mudança dobramos a quantidades de parâmetros. Logo, o sistema de equilíbrio líquido-líquido (ELL) no estimador que antes era desenhado conforme Tabela 2 fica desenhado conforme Tabela 3.

Tabela 3| Identificação e Quantificação das Variáveis e Parâmetros do Sistema ELL Biodiesel(1)(BIO) - Água(2)(W) - Glicerol(3)(GL)

	Quantidade	Símbolo	Descrição
Variáveis de Entrada	3	ZBIO ZW T	Composição Global /Temperatura
Variáveis de Saída	4	XIBIO XIW XIIIBIO XIIW a_{12} a_{13} a_{21} a_{23} a_{31} a_{32}	Frações molares
Parâmetros	12	b_{12} b_{13} b_{21} b_{23} b_{31} b_{32}	Parâmetros de interação NRTL

Fonte: Elaboração própria

3.3 CRITÉRIO DE AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

Para avaliar os ajustes do modelo para os diferentes casos, foi avaliado o erro relativo percentual, conforme Equação 22.

$$\%ERR\ O = \frac{Y_{EXP} - Y_C}{Y_{EXP}} \times 100 \quad (22)$$

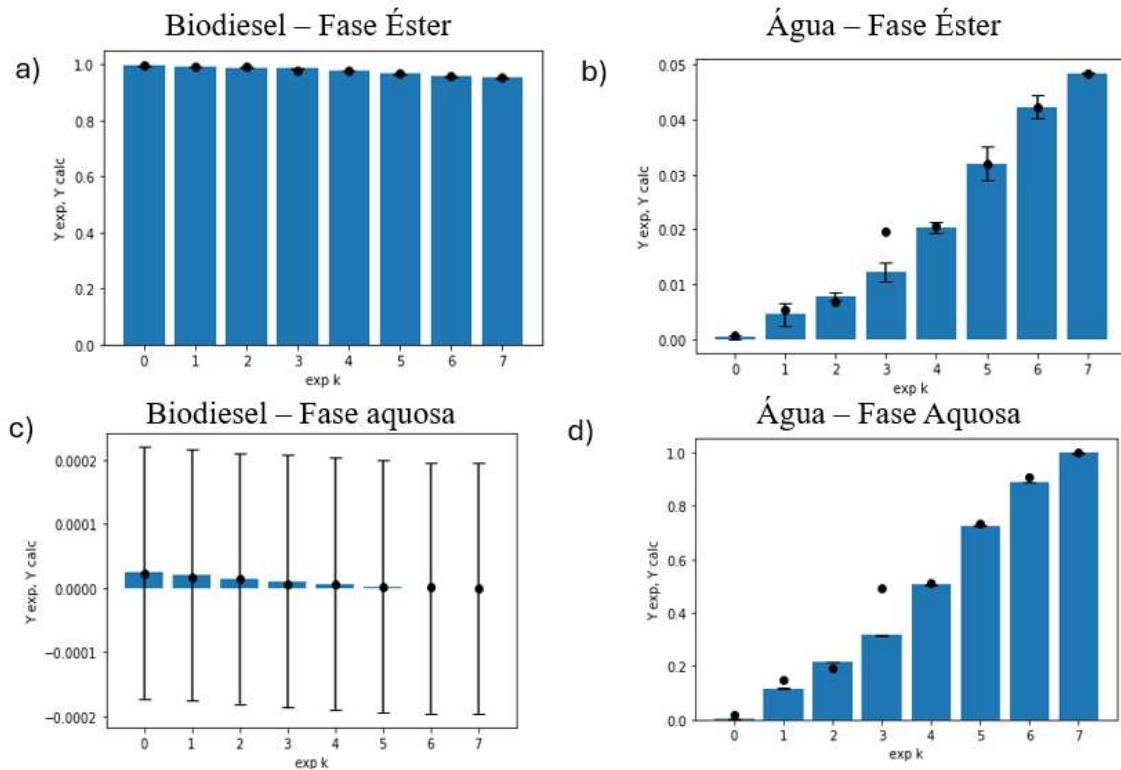
4 RESULTADOS

4.1 VALIDAÇÃO DO MODELO

A validação do modelo foi realizada por meio de uma comparação entre os dados experimentais apresentados por Bell *et al.* (2013) e os resultados calculados neste trabalho. Para isso, foram utilizados os parâmetros do artigo, que estão descritos na Tabela 4.

A Figura 2 está ilustrando os resultados comparativos entre o conjunto de dados de frações molares calculada (Y_{calc}) e experimentais (Y_{exp}) que estão indicados no eixo y. Esses resultados estão separados por ponto experimental (expK) onde k é o índice do ponto experimental. A Figura 4 apresenta os resultados divididos por fase: a letra (a) mostra a fração molar de biodiesel na fase éster, onde são esperados valores elevados para essa substância; a letra (b) apresenta as frações molares de água na fase éster, que, como esperado, são baixas para essa substância nessa fase; a letra (c) exibe as frações molares de biodiesel na fase aquosa, sendo esses os menores valores de frações molares em todo o sistema; e, por fim, a letra (d) apresenta as frações molares de água na fase aquosa, onde são esperados os maiores valores de fração molar de água no sistema, é importante pontuar que as frações molares de glicerol não estão representadas nos gráficos, mas podem ser obtidas por diferença. Na literatura, por exemplo, nos artigos de Bell *et al* (2013), Silva *et al* (2013) e Mazutti *et al.*(2013)(b) todos eles reforçam essa informação, com nenhum caso apresentando um comportamento diferente disso.

Figura 2 - Comparação entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Metil Lautaro - Água - Glicerol, utilizando parâmetros de Bell *et al.* (2013). Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 333,15 K e P 86 KPa.



Fonte: Elaboração própria

É importante destacar que os dados referentes ao glicerol não estão representados nas figuras comparativas das frações molares calculadas em relação às experimentais. Isso ocorre porque o modelo não considera o glicerol como uma variável de saída direta. O valor correspondente ao glicerol é determinado indiretamente, pela diferença, uma vez que a soma das frações molares em uma fase deve ser igual a 1 conforme Equação 9.

Foi observado que os valores das frações molares calculados pelo modelo, representados pelos pontos pretos, têm um comportamento parecido em relação aos dados experimentais, que estão representados pelas barras azuis, evidenciando a adequação do modelo desse estudo. Notou-se apenas uma maior divergência no experimento (Exp k) 3, principalmente em relação à fração molar da água na fase éster, Figura 2 (b), e na fase aquosa, Figura 2 (d).

Tabela 4| Parâmetros NRTL do sistema de Biodiesel de Metil laurato I(1) - Água(2) - Glicerol(3)

Temperatura T(°C)	Parâmetros NRTL					
	A ₁₂	A ₂₁	A ₂₃	A ₃₂	A ₁₃	A ₃₁
60	2,49	13,45	1,33	-1,09	4,15	8,89

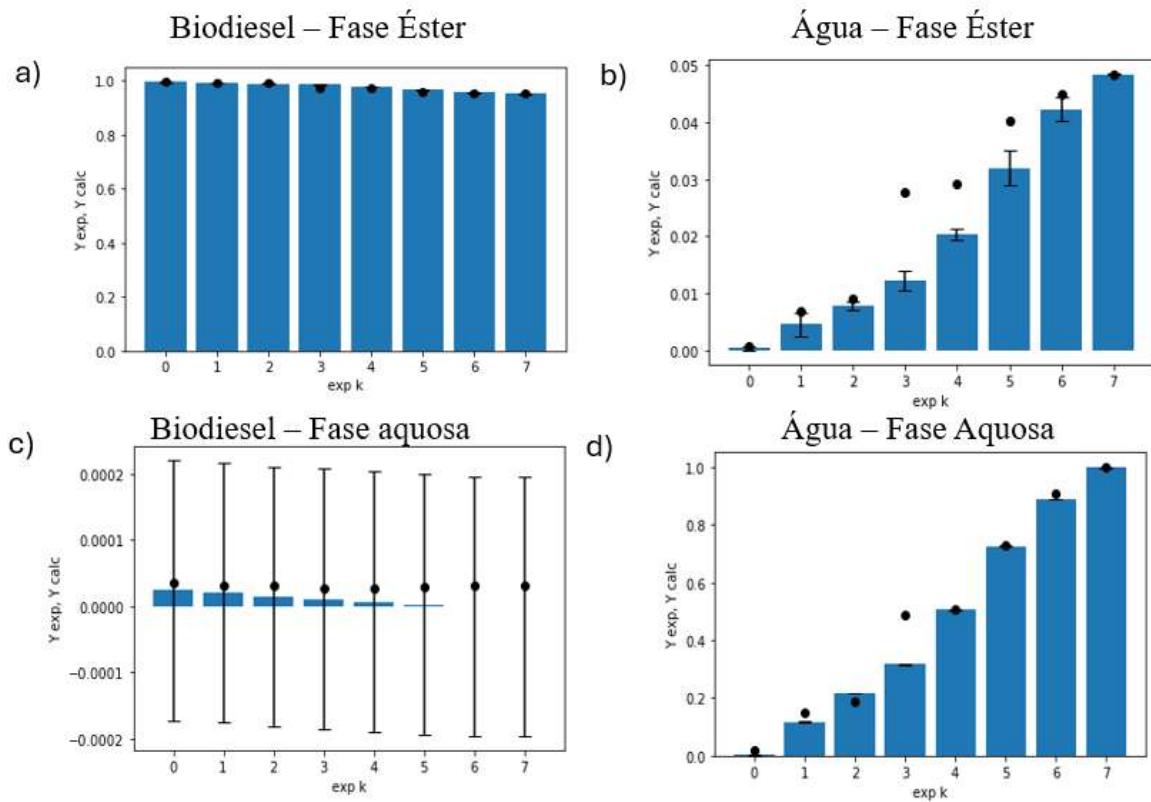
Fonte: BELL *et al.* 2013

4.2 VALIDAÇÃO DO ESTIMADOR

Para validar o estimador, foram estimados os parâmetros para o sistema metil laurato - água - glicerol usando como dados experimentais os dados extraídos do artigo de Bell *et al.* (2013).

Os valores dos parâmetros obtidos na estimação de parâmetros pelo método de otimização enxame de partícula estão descritos na Tabela 5, esses valores foram comparados com os valores dos parâmetros do artigo da Tabela 4. Visto que obtiveram-se valores parecidos com a maioria dos parâmetros com menos de 1,0 de diferença, o estimador foi considerado válido. Os valores das frações molares calculados pelo modelo com os novos parâmetros estimados, em comparação com os dados experimentais, estão apresentados na Figura 3.

Figura 3 - Comparação entre os dados experimentais (Y_{exp}, barras azuis) e calculados (Y_{calc}, pontos pretos) das frações molares em sistemas de Metil Lautaro - Água - Glicerol, utilizando parâmetros estimados. Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 333,15 K e P 86 KPa.



Fonte: Elaboração

Na Figura 3, observa-se uma maior divergência de valores entre o experimental (representados pela barra azul) e o calculado (representado pelos pontos pretos) para a água na fase éster Figura 3(b) e para o biodiesel na fase aquosa Figura 3(d). Esse comportamento não é observado na Figura 2, o que indica que os erros estão relacionados às diferenças nos valores dos parâmetros. Em outras palavras, o erro está associado à estimativa dos parâmetros. Contudo, no artigo de Bell *et al.* (2013), também foram relatados grandes erros para água e glicerol na fase éster, bem como para o biodiesel na fase aquosa, chegando a valores de erros de 53% para o biodiesel na fase aquosa e 52% para o glicerol na fase éster. Assim, considerando que já era esperado um maior erro nesses casos, essa questão foi levada em conta como um fator adicional na decisão de prosseguir com a estimação dos parâmetros.

Tabela 5| Comparativo dos parâmetros NRTL estimados e da literatura do sistema de Biodiesel de Metil Laurato (1) - Água(2) - Glicerol(3)

	Parâmetros NRTL					
	A_{12}	A_{21}	A_{23}	A_{32}	A_{13}	A_{31}
Estimado	1,8096	9,0626	4,1115	-1,7633	5,0000	8,4098
Bell <i>et al</i> (2013)	2,49	13,45	1,33	-1,09	4,15	8,89

Fonte: Elaboração própria

O processo inicial de estimação de parâmetros demandou, em média, 7 horas, considerando um intervalo de busca de -100 a 100 para cada parâmetro, com 1000 iterações e 800 partículas.

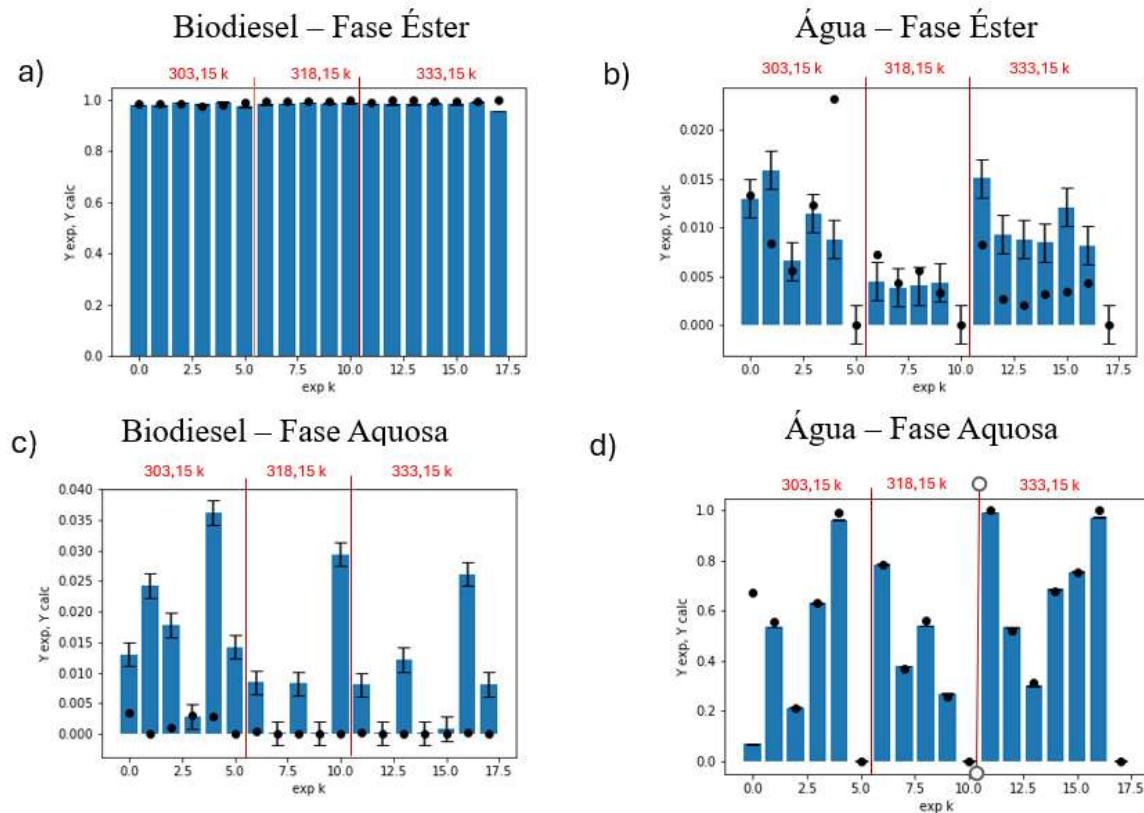
Após a obtenção do primeiro conjunto de resultados, realizou-se uma segunda etapa de estimação. Nessa etapa, o intervalo de busca foi ajustado para um range mais restrito, de ± 5 em torno dos parâmetros obtidos na primeira varredura. Além disso, o número de iterações foi reduzido para 100, enquanto o número de partículas foi aumentado para 10.000, visando melhorar a precisão dos resultados.

Para tentar minimizar os erros nessas fases, diminuíram-se os valores de variância para valores mais extremos de fração molar, contudo o resultado não foi satisfatório. Então, manteve-se o valor padrão $1E^{-8}$ de variância para o resto do trabalho.

4.2.1 Estimação com parâmetros dependentes da temperatura

Foi feito o teste de estimação com o conjunto de dados experimentais de ELL do sistema com biodiesel de mamona FAEE. A análise gráfica está na Figura 4.

Figura 4 - Comparação entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Biodiesel de Mamona FAEE- Água - Glicerol, utilizando parâmetros estimados. Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 303,15 K- 318,15 k -333,15 k e P 101,1 KPa.



Fonte: Elaboração

Como pode ser visto na Figura 4, manteve-se a característica de melhor predição para o biodiesel na fase éster e água na fase aquosa. Contudo, nota-se uma piora para previsões de água na fase éster para a temperatura acima do $T_{ref} = 318,15\text{K}$. Por este motivo, optou-se por seguir o trabalho com o modelo com parâmetros independentes da temperatura.

É importante destacar que, embora o modelo não seja ideal, o aumento no número de experimentos já mostra uma melhor previsão dos pontos de difícil previsão na fase aquosa, conforme ilustrado na Figura 4(d) nos experimentos 5, 10 e 17. Isso reforça a conclusão de que a ampliação do conjunto de pontos experimentais é fundamental para melhorar a previsão das frações molares nos sistemas analisados.

4.3 ESTIMAÇÕES DE PARÂMETROS NRTL PARA SISTEMAS DE LAVAGEM DO BIODIESEL

Após múltiplas tentativas malsucedidas em que o modelo não conseguiu encontrar valores convergentes na estimativa de parâmetros a partir de dados experimentais, optou-se por incluir uma etapa de pré-análise dos dados obtidos dos artigos descritos na Tabela 1. Essa etapa foi realizada por meio da geração de gráficos que relacionavam a fração molar do biodiesel à fração molar de água nas duas fases. Posteriormente, analisou-se o comportamento dos dados e foram excluídos os sistemas que não tinham tendências claras.

Levantam-se questionamentos sobre a influência dos métodos de instrumentação utilizados para medir as frações molares que são muito pequenas, considerando que o sistema pode estar sujeito a diversas interferências.

Pode-se destacar, por exemplo, que o método de medição utilizado pelos autores, Mazutti *et al.*(2013 a e b) e Silva *et al* (2013), para determinar a quantidade de água foi o Karl Fischer (KF). De acordo com a literatura, como destacado por Zhou *et al.* (2010), as medições podem ser desafiadoras quando há emulsões presentes no sistema, o que pode afetar os resultados obtidos. Além disso, é importante notar que sistemas estudados nesse trabalho são propensos à formação de emulsões, como relatado no artigo de Zhang *et al.* (2003).

Após a etapa de pré-análise, o número de sistemas selecionados para estimativa de parâmetros e subsequente implementação no modelo foi reduzido. Os sistemas escolhidos, que atenderam aos critérios de seleção estabelecidos, estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6/ Sistemas de lavagem de biodiesel que usados para estimar parâmetros NRTL

Autores	Sistema	Fonte Biodiesel	Qtd Pts Exp	T(k)	P(kPa)	País	Modelos
Mazutti et al.(2013 a)	FAME mamona - água-glicerol	Mamona	6	303,15	101,1	Brasil	UNIQUAC
	FAEE mamona - água – glicerol		5	303,15	101,1		
	FAEE mamona - água – glicerol		5	333,15	101,1		
Mazutti et al.(2013 b)	FAME soja - água – glicerol	Soja	6	303,15	101,1	Brasil	UNIQUAC
Silva et al.(2013)	FAEE pinhão manso - água – glicerol	Pinhão manso	5	303,15	93,7	Brasil	UNIQUAC
	FAEE pinhão manso - água – glicerol		5	333,15	93,7		

Fonte: Elaboração própria

Os parâmetros NRTL e os respectivos valores da função objetivo obtidos neste trabalho estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7| Resultado dos Parâmetros estimados por matéria-prima e temperatura para sistemas de Biodiesel(1) - Água(2) - Glicerol(3)

Matéria Prima	Temperatura	Parâmetros NRTL						Função Objetivo
		T(K)	A ₁₂	A ₂₁	A ₂₃	A ₃₂	A ₁₃	
Mamona								
FAEE	303,15	-5,0000	13,7212	-0,7039	14,9795	-4,9272	0,6117	72322,6034
Mamona								
FAEE	333,15	-5,0000	13,6899	15,0000	14,4637	-5,0000	1,0946	36239,4116
Pinhão								
FAEE	303,15	10,3182	15,0000	11,3218	4,0405	-5,0000	-1,5860	669,1948
Pinhão								
FAEE	333,15	12,4488	12,7926	10,4065	4,4063	-5,0000	-0,9666	483,2313
Mamona								
FAME	303,15	17,7877	9,1545	19,9793	4,7036	-4,9947	17,9133	252749,4760
Soja								
FAME	303,15	3,2930	-4,7772	8,5731	-1,1025	2,2473	3,5796	825,1167

Fonte: Elaboração Própria

Os valores das funções objetivo e parâmetros são parecidos dentro da mesma fonte de matéria prima, porém são bem diferentes quando comparados entre fontes de matérias primas diferente. O que é diferente do relatado na literatura para modelos UNIFAC, em Mazutti et

al.(2013 a) ele afirma que os parâmetros obtidos para mamona são parecidos ao obtidos para soja.

Pode-se observar que os sistemas com maiores valores da função objetivo relatados na Tabela 7 estão associados a experimentos que possuem pontos difícil previsão para o modelo. Um exemplo disso é observado nos dados experimentais de mamona FAEE, nos quais os valores de água na fase aquosa são baixos e não são bem representados pelo modelo. Essa discrepância deve-se à natureza dos experimentos, como por exemplo os experimentos 3(a) e 3(b) da Tabela 8, onde a fração molar de água na composição global é extremamente reduzida, resultando em baixos teores de água na fase aquosa e em uma predominância de glicerol nesta fase. Esse comportamento específico apresenta desafios para o modelo, que não consegue representá-lo adequadamente.

Tabela 8| Valores de composição global para o sistema de Biodiesel de Mamona(Bio) – Água(W) – Glicerol(GL)

Número do Experimento Exp k	Composição Global		Temperatura T(K)
	Z _{BIO}	Z _W	
0(a)	0,3596	0,3234	303,15
1(a)	0,3485	0,1306	303,15
2(a)	0,4442	0,4431	303,15
3(a)	0,4992	0,0086	303,15
4(a)	0,5011	0,4989	303,15
0(b)	0,3759	0,3144	333,15
1(b)	0,3589	0,1309	333,15
2(b)	0,4535	0,4373	333,15
3(b)	0,5023	0,0001	333,15
4(b)	0,4968	0,5032	333,15

Fonte: Elaboração própria

Ao analisar o sistema com o menor valor da função objetivo, correspondente ao biodiesel de soja, observa-se, conforme destacado na Tabela 9, a ausência de pontos de difícil modelagem que dificultem a estimação. Essa característica contribui para o menor valor da função objetivo, resultando em erros reduzidos e em uma estimação de parâmetros significativamente mais rápida em comparação ao sistema de biodiesel de mamona.

Tabela 9| Valores de composição global para o sistema de Biodiesel de Soja(Bio) - Água(W) - Glicerol(GL)

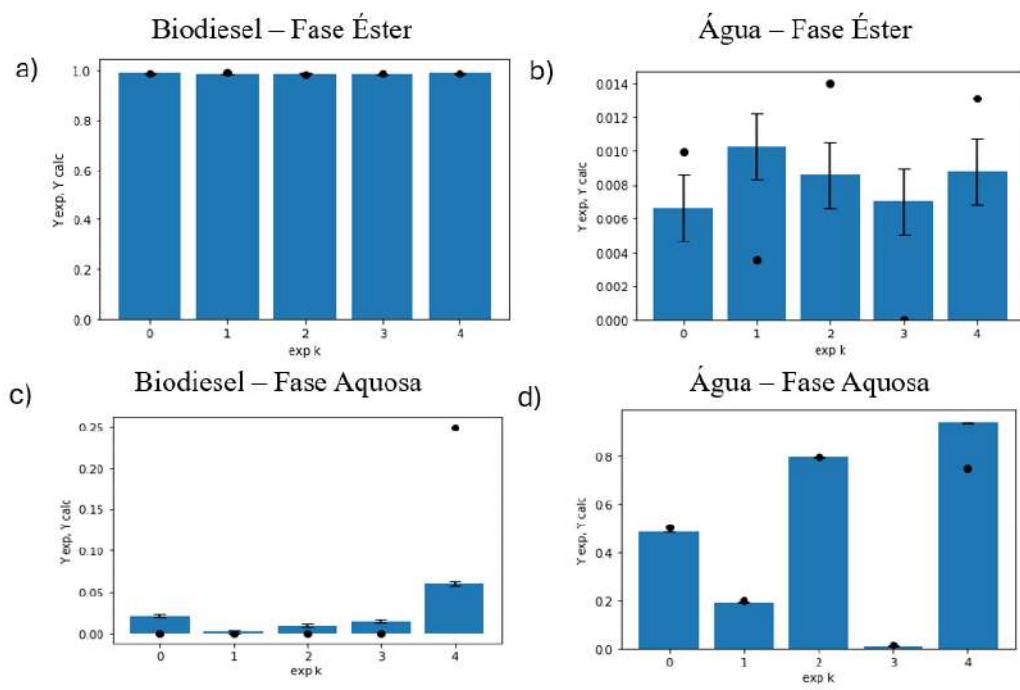
Número do Experimento	Composição Global		Temperatura
	Exp k	Z _{BIO}	Z _W
0(a)	0,3142	0,3439	303,15
1(a)	0,2839	0,2883	303,15
2(a)	0,3521	0,3917	303,15
3(a)	0,3952	0,4097	303,15
4(a)	0,4445	0,4536	303,15

Fonte: Elaboração própria

4.3.1 Mamona

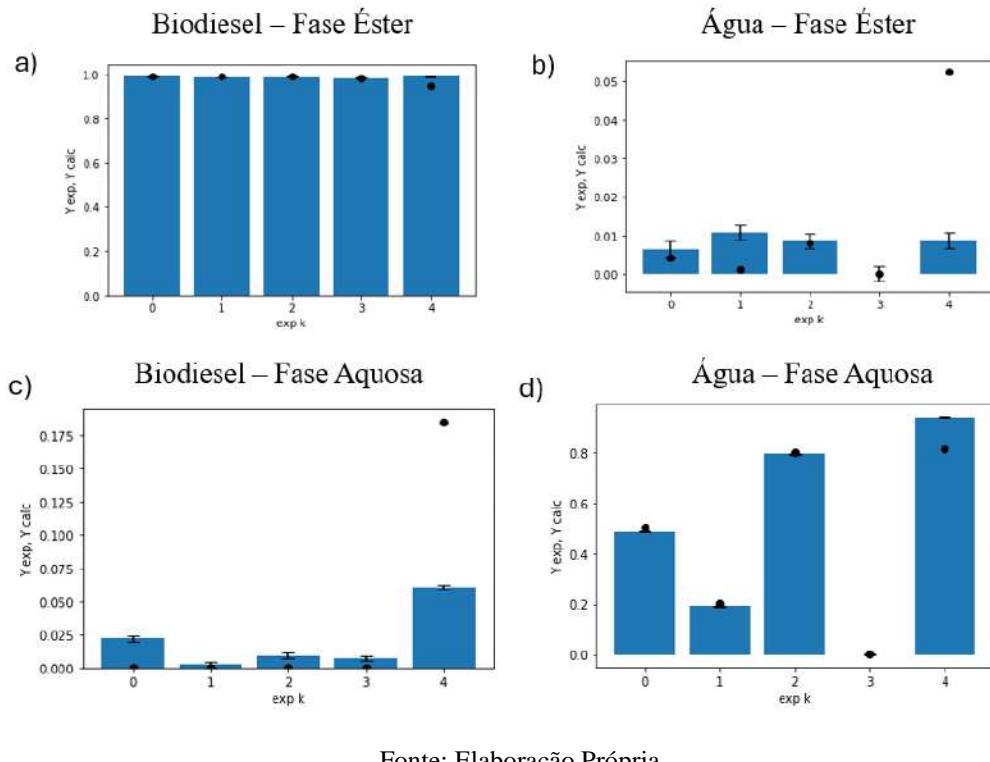
Com base nos parâmetros apresentados na Tabela 7, foram gerados gráficos que mostram os resultados das frações molares de biodiesel e água nas fases éster e aquosa para o sistema mamona FAEE em duas temperaturas, 303,15 K e 333,15 K que podem ser vistos nas Figuras 5 e 6. Adicionalmente, na Figura 7 foram plotados os resultados para o sistema mamona FAME à temperatura de 303,15 K.

Figura 5 - Comparação entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Biodiesel de Mamona FAEE - Água - Glicerol, utilizando parâmetros estimados. Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 303,15 K e P 101,1 KPa.



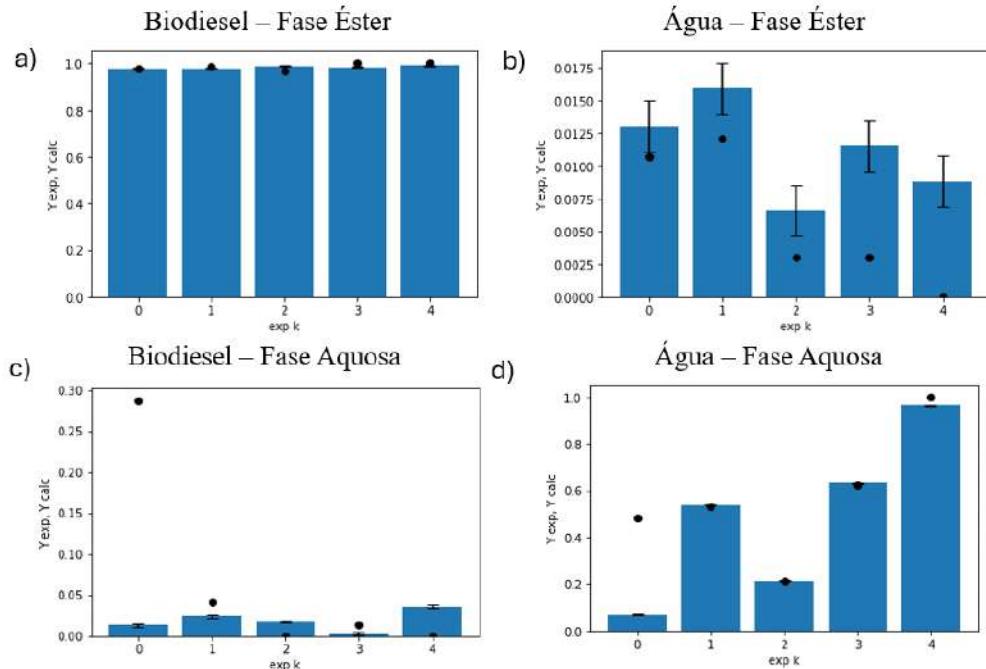
Fonte: Elaboração Própria

Figura 6 - Comparação entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Biodiesel de Mamona FAEE - Água - Glicerol, utilizando parâmetros estimados. Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 333,15 K e P 101,1 KPa.



Fonte: Elaboração Própria

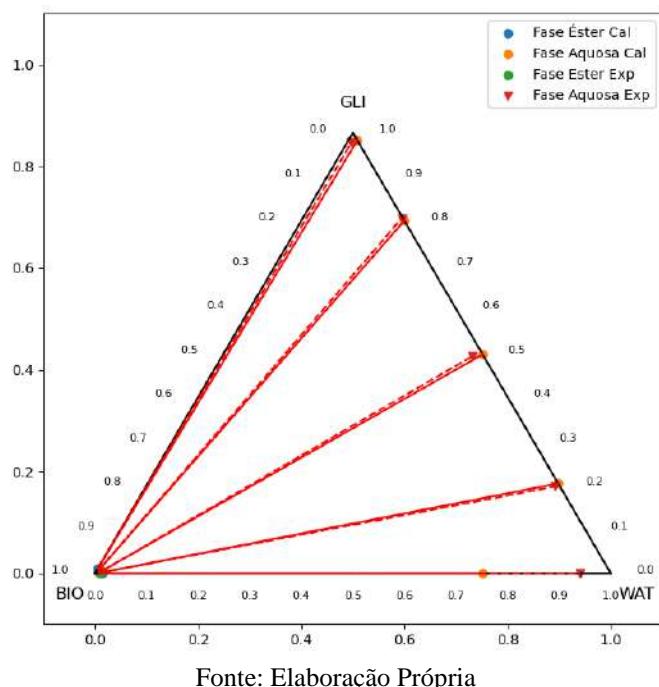
Figura 7 - Comparação entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Biodiesel de Mamona FAME - Água - Glicerol, utilizando parâmetros estimados. Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 333,15 K e P 101,1 KPa.



Fonte: Elaboração Própria

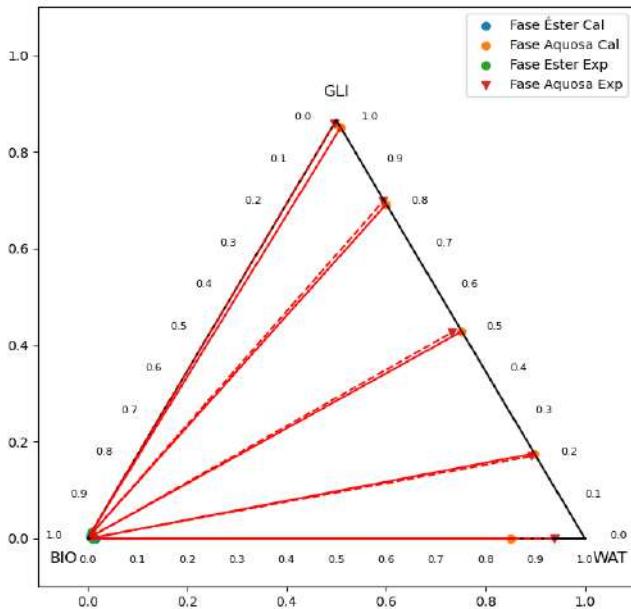
Além disso, para uma compreensão mais detalhada do comportamento do ELL desses sistemas, foi plotado um gráfico ternário do equilíbrio líquido-líquido com as linhas de amarração que conectam o ponto correspondente à fase aquosa com seu ponto respectivo na fase éster. Cada linha representa um experimento, conforme ilustrado nas Figuras 8, 9 e 10.

Figura 8 - Diagrama ternário Mamona FAEE(BIO) - Água (WAT) - Glicerol(GLI). T 303,15 K e P 101,1 KPa. Linha pontilhada (dados experimentais) e linha contínua (valores calculados pelo modelo NRTL).



Fonte: Elaboração Própria

Figura 9 - Diagrama ternário Mamona FAEE (BIO) - Água (WAT) - Glicerol (GLI) . T 333,15 K e P 101,1 KPa. Linha pontilhada (dados experimentais) e linha contínua (valores calculados pelo modelo NRTL).



Fonte: Elaboração Própria

Nas Figuras 8 e 9, observa-se um comportamento consistente com o reportado na literatura para este sistema. Essa correspondência é evidenciada pela comparação entre as linhas de amarração: a linha pontilhada representa os resultados experimentais, enquanto a linha contínua corresponde aos valores calculados. Notavelmente, essas linhas quase se sobrepõem, indicando alta concordância entre os dados experimentais e os obtidos pelo modelo. No que se refere aos valores das fases, destaca-se uma similaridade significativa, especialmente na fase éster, onde a maioria dos valores apresentam sobreposição.

Os gráficos ternários apresentados nas Figuras 8 e 9 ilustram claramente a separação de fases no sistema contendo ésteres (FAEE), água e glicerol. As composições das fases estão organizadas em dois grupos distintos: a fase éster, representada pelos marcadores azuis e verdes, e a fase aquosa, identificada pelos marcadores laranja e vermelho.

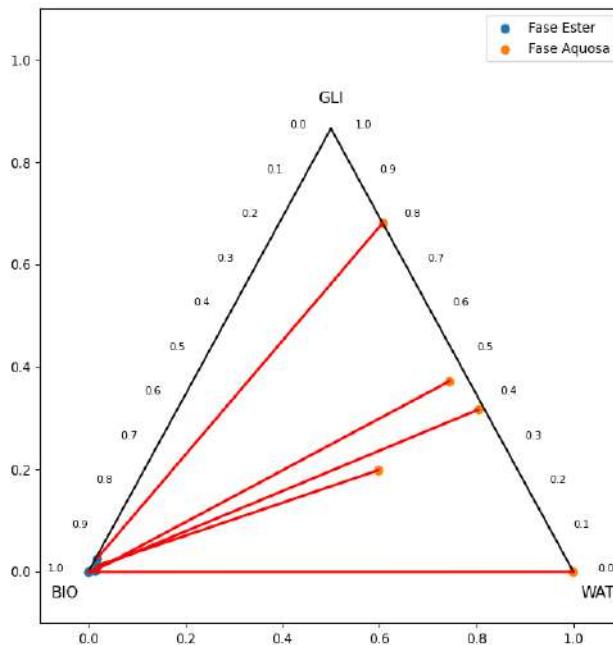
A fase éster é caracterizada por uma alta concentração de biodiesel, evidenciada pela proximidade dos marcadores verde e azul ao vértice BIO na Figura 8. Essa fase apresenta também concentrações extremamente baixas de água e glicerol, confirmando a baixa solubilidade desses componentes nos ésteres. Por outro lado, a fase aquosa é marcada por uma alta concentração de água, indicada pela proximidade dos pontos ao vértice WAT na Figura 8, além de conter uma quantidade significativa de glicerol, como mostram os marcadores vermelho e laranja. Esse comportamento reflete a forte afinidade do glicerol com a água, sendo o principal motivo de sua concentração na fase aquosa. Convém enfatizar que esse é o comportamento esperado para todos os sistemas estudados.

Em conclusão, o gráfico gerado nesse trabalho e o da literatura indicam uma separação clara e eficiente entre as duas fases. A fase éster concentra quase exclusivamente o biodiesel, enquanto a fase aquosa retém a maior parte da água e do glicerol, demonstrando o comportamento típico de sistemas bifásicos envolvendo biodiesel, água e glicerol.

É importante destacar que, embora os erros nas frações molares de água e glicerol na fase éster (X_{W}^{I} e X_{GL}^{I}) e de biodiesel na fase aquosa ($X_{\text{BIO}}^{\text{II}}$) sejam elevados, conforme mostrado na Tabela 10, a Figura 8 demonstra que o modelo conseguiu representar de forma satisfatória os resultados relatados na literatura para o sistema como um todo.

Nas Figuras 8, 9 e 10, observa-se a limitada solubilidade da água na fase éster, bem como a baixa solubilidade do biodiesel na fase aquosa. Esses resultados corroboram a viabilidade do uso da água como substância para o processo de purificação do biodiesel, tanto FAME quanto FAEE, nas condições de temperatura e pressão avaliadas.

Figura 10 - Diagrama ternário Mamona FAME(BIO) – Água (WAT) - Glicerol(GLI). T 303,15 K e P 101,1 KPa. Calculado pelo Modelo NRTL.



Fonte: Elaboração Própria

Após análise gráfica, foram verificados os erros do modelo conforme Tabela 10.

Tabela 10| Dados do ELL do sistema mamona FAEE(BIO) - água(W) - glicerol(GL) calculados pelo modelo NRTL

Kexp	Fase Éster Calculado				Fase Aquosa Calculado							
	X^I_{BIOCAL}	ERRO	X^I_{WCAL}	ERRO	X^I_{GL}	ERRO	X^{II}_{BIOCAL}	ERRO	X^{II}_{WCAL}	ERRO	X^I_{IGLCAL}	ERRO
0(a)	0,9861	0,46%	0,0099	50%	0,0040	46%	6,00E-09	100%	0,5033	3,65%	0,4967	0,81%
1(a)	0,9901	0,28%	0,0036	-65%	0,0063	1635%	5,00E-12	100%	0,1996	3,95%	0,8004	0,71%
2(a)	0,9840	0,53%	0,0140	62%	0,0020	8,71%	4,00E-06	100%	0,7962	0,30%	0,2038	3,39%
3(a)	0,9880	0,20%	0,0000	100%	0,0120	71%	5,00E-11	100%	0,0174	104%	0,9826	0,53%
4(a)	0,9869	0,43%	0,0131	49%	0,0000	0%	0,2484	313%	0,7515	20%	0,0000	0%
0(b)	0,9921	0,10%	0,0041	36%	0,0038	58%	1,00E-12	100%	0,5049	3,90%	0,4951	0,58%
1(b)	0,9913	0,42%	0,0010	90%	0,0077	251%	1,00E-13	100%	0,2009	4,95%	0,7991	0,91%
2(b)	0,9911	0,24%	0,0079	6,86%	0,0010	63%	2,00E-12	100%	0,7966	0,30%	0,2034	3,41%
3(b)	0,9843	0,02%	0,0000	99%	0,0157	0,44%	1,00E-10	100%	0,0175	17350%	0,9825	1,02%
4(b)	0,9853	0,60%	0,0147	68%	0,0000	700%	1,00E-01	146%	0,8510	9,42%	0,0000	0,00%

Pode-se verificar na Tabela 10 que há um erro baixo em relação ao biodiesel na fase éster(X^I_{BIO}), em média de 0,08%, e de glicerol na fase aquosa(X^{II}_{GL}), apresentando um erro médio de 0,61% .

Na Tabela 10 experimentos 3(a) e 3(b), relacionados à água na fase aquosa ($X^{II}W$), apresentam erros elevados em comparação com os demais experimentos. Esses erros são

significativamente maiores em comparação com o erro experimental de 2,4%, relatado em Mazutti *et al.*(2013 a). Os erros elevados podem ser atribuídos ao fato de serem os únicos experimentos com valores de fração molar abaixo de 0,0175 para essa substância nessa fase. Vale ressaltar que o erro experimental relatado em Mazutti *et al.*(2013 a) é uma média dos erros de todas as frações molares o que dificulta fazer uma comparação direta dos erros de X_{W}^{II} .

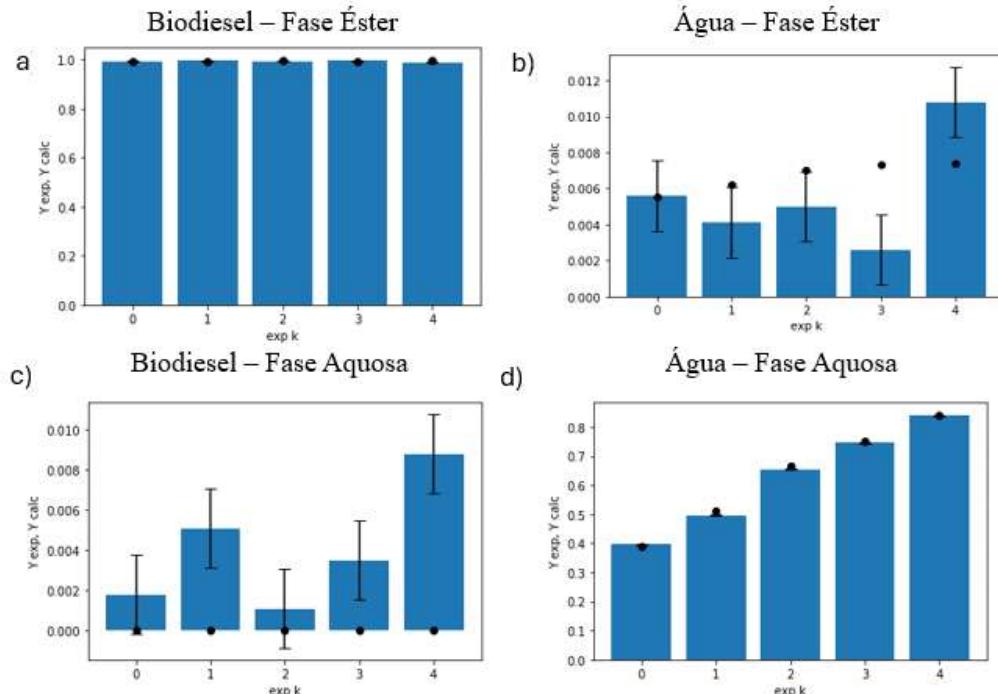
Não foram identificadas diferenças nos erros ao comparar sistemas com diferentes temperaturas.

Os dados das frações molares experimentais dos sistemas descritos na Tabela 10 encontram-se no Anexo I, proporcionando uma base para comparações detalhadas.

4.3.2 Pinhão manso

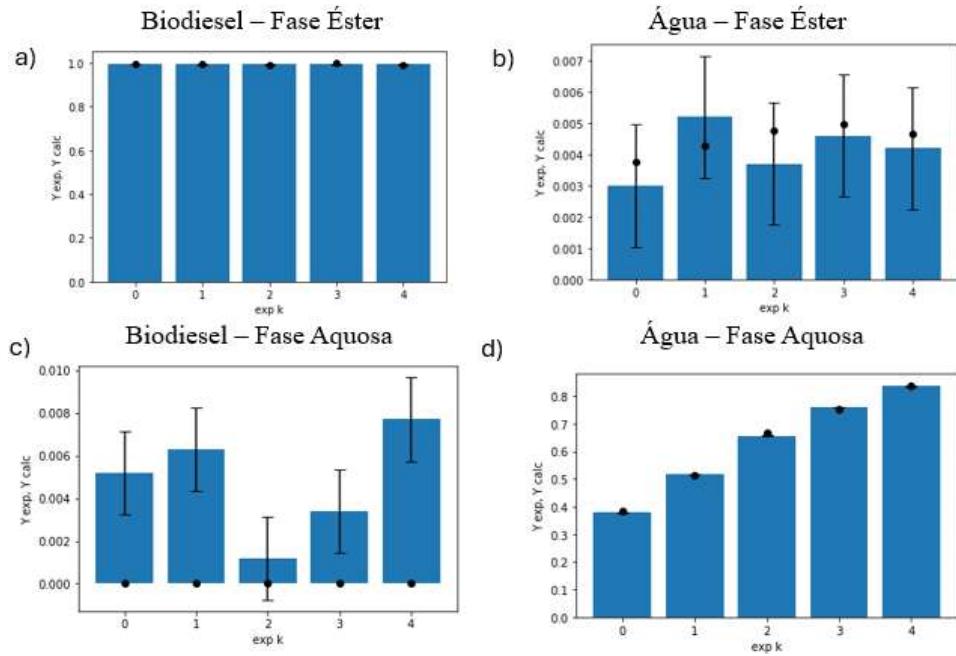
Por meio dos parâmetros apresentados na Tabela 7, foram gerados gráficos que mostram os resultados das frações molares de biodiesel e de água nas fases éster e aquosa para o sistema pinhão manso FAEE em duas temperaturas, 303,15 K e 333,15 K que podem ser vistos nas Figuras 11 e 12.

Figura 11 - Comparação entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Biodiesel Pinhão Manso FAEE - Água - Glicerol, utilizando parâmetros estimados. Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 303,15 K e P 93,7 KPa.



Fonte: Elaboração Própria

Figura 12 - Comparação entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Biodiesel Pinhão Manso FAEE - Água - Glicerol, utilizando parâmetros estimados. Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 333,15 K e P 93,7 KPa.

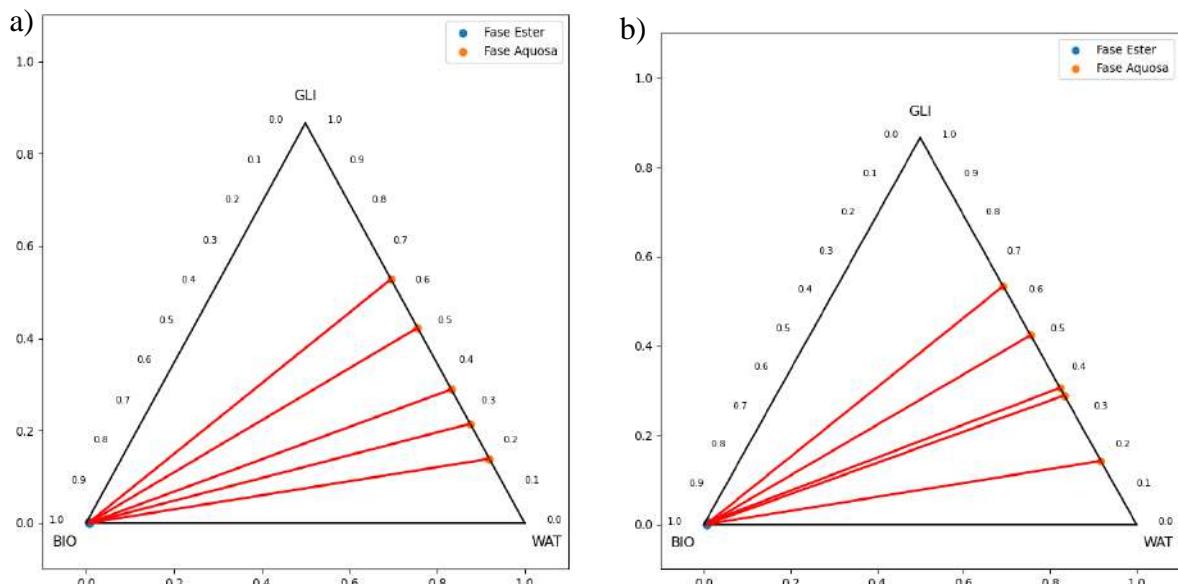


Fonte: Elaboração Própria

Além disso, para entender melhor o comportamento do ELL desses sistemas, foram plotados gráficos ternários do equilíbrio líquido-líquido ELL com as linhas de amarração para os pontos calculados no modelo NRTL que pode ser visto na Figura 13.

Figura 13 - Diagrama ternário Pinhão manso FAEE (BIO) - Água (WAT) - Glicerol(GLI) . P 93,7 KPa.

Calculado pelo Modelo NRTL. (a) T 303,15 K (b) T 333,15 K



Fonte: Elaboração Própria

Os gráficos da Figura 13 (a) e (b) apresentam as mesmas características principais em comparação aos gráficos dos sistemas com biodiesel a base de mamona vistos no item 4.31. A principal diferença reside no fato de que há uma menor dispersão dos pontos laranjas da fase éster que indica uma menor dispersão dos valores de glicerol na fase aquosa dos experimentos realizados.

Tabela 11| Dados de Equilíbrio líquido para sistema ternário de Biodiesel de Pinhão Manso FAEE (BIO) - Água(W) - Glicerol(GL)

K_{exp}	Fase Éster Calculado						Fase Aquosa Calculado					
	X^I_{BIOCAL}	ERRO	X^I_{WCAL}	ERRO	X^I_{GL}	ERRO	X^{II}_{BIOCAL}	ERRO	X^{II}_{WCAL}	ERRO	X^{II}_{GLCAL}	ERRO
0(a)	0,9934	0,12%	0,0055	1%	0,0010	54%	9E-08	100%	0,3904	1,40%	0,6096	1,22%
1(a)	0,9933	0,11%	0,0062	51%	0,0004	69%	8E-08	100%	0,5119	3,17%	0,4881	2,13%
2(a)	0,9937	0,08%	0,0070	40%	0,0007	31%	7E-08	100%	0,6658	1,82%	0,3342	3,13%
3(a)	0,9922	0,33%	0,0073	181%	0,0006	72%	6E-08	100%	0,7521	1%	0,2479	0,82%
4(a)	0,9937	0,66%	0,0074	32%	0,0010	150%	4E-08	100%	0,8394	0%	0,1606	6%
0(b)	0,9936	0,20%	0,0057	90%	0,0007	47%	1E-07	100%	0,3837	1,59%	0,6163	0,13%
1(b)	0,994	0,02%	0,0062	19%	0,0002	89%	9E-08	100%	0,5106	1,26%	0,4894	2,68%
2(b)	0,9922	0,19%	0,0070	87%	0,0008	64%	7E-08	100%	0,6662	1,51%	0,3338	2,54%
3(b)	0,9868	0,71%	0,0062	35%	0,0070	366%	4E-08	100%	0,7699	1%	0,2301	2,79%
4(b)	0,9921	0,23%	0,0073	75%	0,0005	63%	3E-08	100%	0,8357	0,04%	0,1643	5,11%

Fonte: Elaboração própria

Pode-se verificar na tabela 11 que há um erro baixo em relação ao biodiesel na fase éster (X^I_{BIO}), em média de 0,09%; de glicerol na fase aquosa (X^{II}_{GL}), apresentando um erro médio de 0,33%; e água na fase aquosa, apresentando um erro médio de 0,75%.

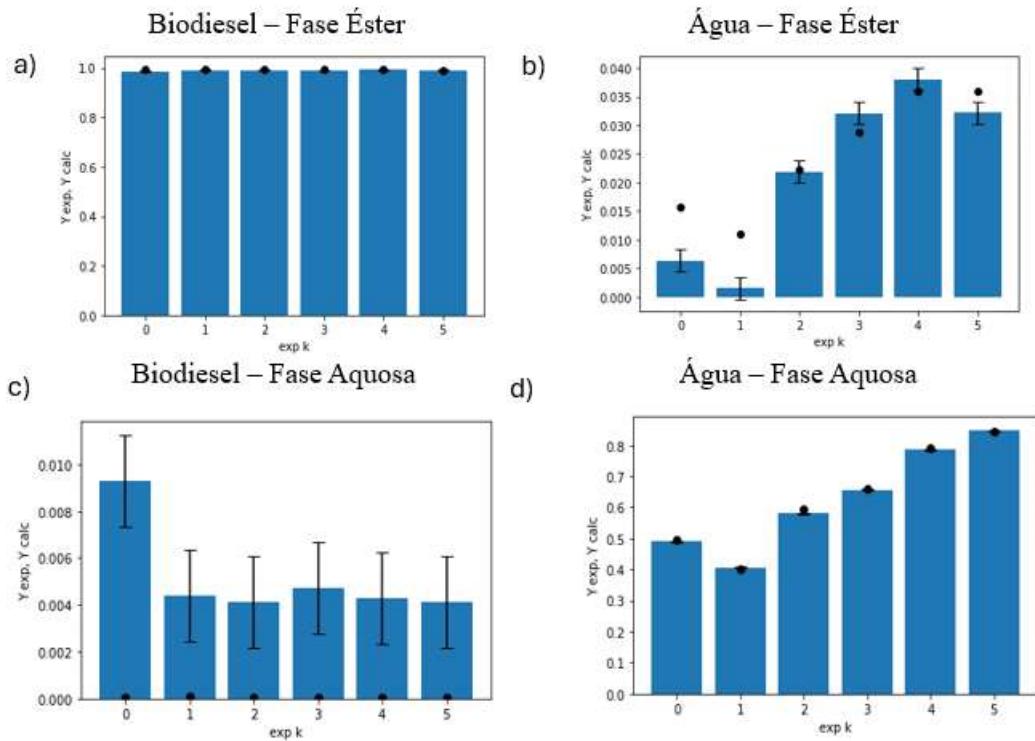
O sistema com pinhão manso FAEE é o caso b que apresentou melhor predição de X^I_{BIO} e X^{II}_{GL} entre os sistemas modelados nesse trabalho.

Os dados das frações molares experimentais dos sistemas descritos na Tabela 11 encontram-se no Anexo I, proporcionando uma base para comparações detalhadas.

4.3.3 Soja

Fazendo uso dos parâmetros apresentados na Tabela 7, foram gerados gráficos que mostram os resultados das composições de biodiesel e água nas fases éster e aquosa para o sistema de ELL de soja FAME a 303,15 K que pode ser visto na Figura 14.

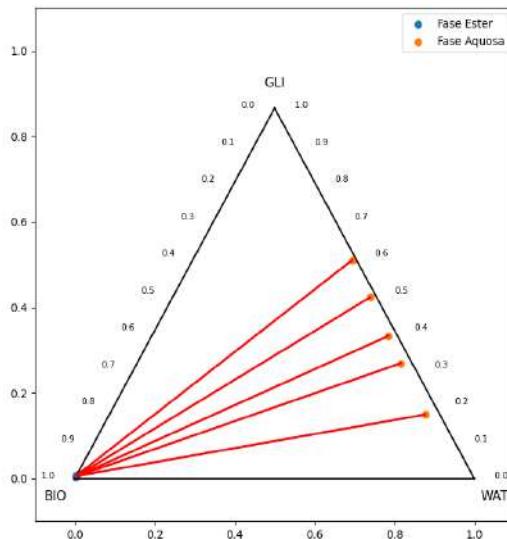
Figura 14 - Comparação entre os dados experimentais (Y_{exp} , barras azuis) e calculados (Y_{calc} , pontos pretos) das frações molares em sistemas de Biodiesel Soja FAME - Água - Glicerol, utilizando parâmetros estimados. Resultados por fase: (a) biodiesel na fase éster; (b) água na fase éster; (c) biodiesel na fase aquosa; (d) água na fase aquosa. T 303,15 K e P 101,1 KPa.



Fonte: Elaboração Própria

Além disso, para entender melhor o comportamento do ELL desse sistema, foi plotado um gráfico ternário do equilíbrio líquido-líquido com as linhas de amarração para os pontos calculados no modelo NRTL que pode ser visto na Figura 15.

Figura 15 - Diagrama ternário Soja FAME (BIO) - Água (WAT) - Glicerol (GLI). P 93,7 KPa T303,15 K. Calculado pelo Modelo NRTL.



Fonte: Elaboração Própria

Na figura 15, os pontos laranjas que representam a fase aquosa estão mais afastados do vértice WAT do triângulo, indicando uma maior miscibilidade do biodiesel na fase aquosa comparado aos sistemas de mamona e pinhão manso.

Após análise gráfica, foram verificados os erros do modelo conforme Tabela 10.

Tabela 12| Dados de Equilíbrio líquido - líquido para sistema ternário de Biodiesel de Soja FAME (BIO) - Água(W) - Glicerol(GL)

Kexp	Fase Éster Calculado						Fase Aquosa Calculado					
	X ^I _{BIOCAL}	ERRO	X ^I _{WCAL}	ERRO	X ^I _{GL}	ERRO	X ^{II} _{BIOCAL}	ERRO	X ^{II} _{WCAL}	ERRO	X ^{II} _{GLCAL}	ERRO
1(a)	0,9942	0,93%	0,0001	99%	0,0058	2%	2E-02	148%	0,4949	1,02%	0,4895	2,84%
2(a)	0,9916	0,11%	0,0001	98%	0,0083	65%	1E-02	637%	0,3994	1,65%	0,5895	0,48%
3(a)	0,9949	0,56%	0,0000	99%	0,0051	22,21%	2E-02	2%	0,5927	2,22%	0,3851	3,32%
4(a)	0,9945	0,57%	0,0000	99%	0,0055	15%	3E-02	11%	0,6602	1%	0,3111	0,29%
5(a)	0,9933	0,21%	0,0000	99%	0,0066	50%	4E-02	5%	0,7912	1%	0,1728	2%

Fonte: Elaboração própria

Pode-se verificar na Tabela 12 que há um erro baixo em relação ao biodiesel na fase éster, com uma média de 0,47%; de glicerol na fase aquosa, apresentando um erro médio de 0,59%; e água na fase aquosa, apresentando um erro médio de 1,79%.

O caso apresentou, de todos os sistemas analisado, a melhor predição de glicerol na fase éster com erro médio de 16,07%, e de biodiesel na fase aquosa, com erro médio de 154,09%.

Esse valor chama atenção, mas ao se excluir os experimentos 1(a) e 2(a), que possuem frações molares de biodiesel inferiores a 0,02, o erro médio de $X_{\text{BIO}}^{\text{II}}$ reduz-se para 4,47% no sistema. Observou-se nesse sistema a maior concentração de biodiesel na fase aquosa, com valores em torno de 0,01, o que justifica a melhor predição dos componentes e indica que composições mais elevadas resultariam em previsões mais precisas pelo modelo.

Os dados das frações molares experimentais dos sistemas descritos na Tabela 12 encontram-se no Anexo I, proporcionando uma base para comparações detalhadas.

5 CONCLUSÕES

Dados de equilíbrio líquido-líquido foram selecionados da literatura para sistemas de lavagem de biodiesel de três fontes diferentes: mamona, soja e pinhão manso. Entre os sistemas de biodiesel das diferentes matérias-primas, foi verificado o mesmo comportamento de boa previsão de biodiesel na fase éster, com erro médio entre 0,08-0,47%, que é menor que o erro experimental de 2,1% relatado na literatura de referência. Contudo, para outros componentes na fase éster o modelo não conseguiu boas previsões, havendo dificuldade na predição de valores pequenos (abaixo de $X_i = 0,02$). Vale ressaltar que isto é um problema, visto que para todos os sistemas os valores de fração molar de água e glicerol na fase éster são menores que 0,02.

No entanto, a previsibilidade do sistema ELL quando visto como um todo foi mais satisfatória, conforme demonstrado nos gráficos ternários apresentados ao longo deste trabalho.

Em relação às dificuldades de predição de valores pequenos, levantam-se questionamentos sobre a influência dos métodos de instrumentação utilizados para medir essas frações molares, considerando que o sistema pode estar sujeito a diversas interferências.

Já para a fase aquosa obteve-se uma boa predição do comportamento da água para os sistemas de pinhão manso e soja, com erro médio de 0,59% e 0,75, respectivamente. Ainda na fase aquosa, houve uma boa predição também para o glicerol, com erro médio entre 0,33% e 1,79%, com exceção do sistema de mamona FAME, que apresentou um erro médio de 6,62%.

Dentro do mesmo sistema, variando as temperaturas, não foram observadas diferenças no comportamento dos erros. Além disso, foi verificado que, para a mesma fonte de biodiesel, os parâmetros NRTL são semelhantes.

Para melhorar a precisão dos resultados, é recomendável ampliar a base de dados experimentais. O ajuste do modelo NRTL para um sistema ternário envolve a manipulação de seis parâmetros, o que foi visto que requer maior densidade de dados experimentais do que a atualmente disponível (5 a 8 pontos por sistema). Uma maior amostragem pode mitigar limitações associadas a valores inconsistentes e aumentar a confiabilidade das previsões.

6 REFERÊNCIAS

- SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais I: fundamentos de estatística e estimativa de parâmetros**. Rio de Janeiro: E-papers, 2007.
- BELL, J. C. *et al.* Ternary Liquid–Liquid Equilibrium of Biodiesel Compounds for Systems Consisting of a Methyl Ester + Glycerin + Water. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 4, p. 1001–1004, 2013. doi: 10.1021/je301348z2.
- SILVA, J. R. F. *et al.* Thermophysical properties of biodiesel and related systems: (Liquid + liquid) equilibrium data for *Jatropha curcas* biodiesel. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 467–475, 2013. doi: 10.1016/j.jct.2012.10.0063.
- MAZUTTI, M. A. *et al*(b). Thermophysical properties of biodiesel and related systems: (Liquid + liquid) equilibrium data for soybean biodiesel. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 83–94, 2013. doi: 10.1016/j.jct.2012.10.0264.
- MAZUTTI, M. A. *et al*(a). Thermophysical properties of biodiesel and related systems: (Liquid + liquid) equilibrium data for castor oil biodiesel. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 62, p. 17–26, 2013. doi: 10.1016/j.jct.2013.02.0165.
- DE OLIVEIRA, I. A. *et al.* Accurate thermodynamic description of vapor–liquid and solid–liquid equilibria of THF, water and gas hydrates with a unique set of parameters. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 117, p. 60–67, 2018. doi:10.1016/j.jct.2017.08.0036.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 1, p. 1–16, 2003. doi: 10.1016/S0960-8524(03)00040-3
- CLEVESTON, I. *et al.* **Otimização por Enxame de Partículas Aplicada a Controladores de Corrente para Inversores Conectados à Rede**. Revista Científica, 2018.
- NDIAYE, P. M. et al. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. **Journal of Fluids and Structures**, v. 21, n. 8, p. 1091–1107, 2005.
- PRAUSNITZ,J.M.;POLING,B.E.;O'CONNELL,J.P. **The Properties of Gases and Liquids**.5° Ed.McGRAW-HILL,2001.
- ABREU, Charles R. A. **Matrix Algebra and Matrix Differentiation Rules Applied to Excess Gibbs Energy Models** 2010.
- ZHOU *et al* . Weidong. **A systematic method development strategy for water determinations in drug substance using Karl Fischer titrations**. American Pharmaceutical Review, 2024.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.
Produção e fornecimento de biocombustíveis: biodiesel. Disponível em:
<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 8 out. 2024.

ANEXO I

Dados experimentais de frações molares, dos sistemas de equilíbrio líquido-líquido, utilizados para estimar os parâmetros NRTL e para comparar os erros do modelo.

Tabela 1 | Dados de Equilíbrio líquido líquido para sistema ternário de Biodiesel de Soja FAME (BIO) + Água(W) + Glicerol(GL)

Composição Global		Temperatura T(K)	Fase Ester Experimental			Fase Aquosa Experimental		
Z1	Z2		XIBIO	XIW	XIGL	XIIBIO	XIIW	XIIGL
0,3142	0,3439	303,15	0,985	0,0093	0,0057	0,0063	0,4899	0,5038
0,2839	0,2883	303,15	0,9906	0,0044	0,0050	0,0015	0,4061	0,5924
0,3521	0,3917	303,15	0,9894	0,0041	0,0065	0,0219	0,5798	0,3983
0,3952	0,4097	303,15	0,9889	0,0047	0,0064	0,0321	0,6559	0,3120
0,4445	0,4536	303,15	0,9913	0,0043	0,0044	0,0380	0,7856	0,1764

Fonte: Mazutti et al.(2013)(b)

Tabela 2 | Dados de Equilíbrio líquido líquido para sistema ternário de Biodiesel de Mamona FAEE (BIO) + Água(W) + Glicerol(GL)

Composição Global		Temperatura T(K)	Fase Ester Experimental			Fase Aquosa Experimental		
Z1	Z2		XIBIO	XIW	XIGL	XIIBIO	XIIW	XIIGL
0,3596	0,3234	303,15	0,9907	0,0066	0,0027	0,0217	0,4856	0,4927
0,3485	0,1306	303,15	0,9873	0,0103	0,0024	0,0019	0,1920	0,8061
0,4442	0,4431	303,15	0,9892	0,0086	0,0022	0,0091	0,7938	0,1971
0,4992	0,0086	303,15	0,9860	0,0070	0,0070	0,0141	0,0085	0,9774
0,5003	0,4997	318,15	0,9915	0,0085	0,0000	0,0822	0,9178	0,0000
0,3759	0,3144	333,15	0,9911	0,0065	0,0024	0,0218	0,4860	0,4922
0,3589	0,1309	333,15	0,9871	0,0107	0,0022	0,0021	0,1914	0,8065
0,4535	0,4373	333,15	0,9887	0,0085	0,0028	0,0091	0,7942	0,1967
0,5023	0,0001	333,15	0,9841	0,0001	0,0158	0,0072	0,0001	0,9927
0,4968	0,5032	333,15	0,9913	0,0087	0,0000	0,0605	0,9395	0,0000

Fonte: Mazutti et al.(2013)(a)

Tabela 3 | Dados de Equilíbrio líquido líquido para sistema ternário de Biodiesel de Pinhão FAEE (BIO) + Água(W) + Glicerol(GL)

Composição Global		Temperatura T(K)	Fase Ester Experimental			Fase Aquosa Experimental		
Z1	Z2		XIBIO	XIW	XIGL	XIIBIO	XIIW	XIIGL
0,3678	0,2479	303,1500	0,9923	0,0056	0,0021	0,0018	0,3959	0,6023
0,3326	0,3426	303,1500	0,9945	0,0041	0,0014	0,0051	0,4962	0,4987
0,2573	0,4952	303,1500	0,9929	0,0050	0,0021	0,0011	0,6539	0,3450
0,1987	0,6029	303,1500	0,9954	0,0026	0,0020	0,0035	0,7465	0,2500
0,1424	0,7202	303,1500	0,9871	0,0108	0,0021	0,0088	0,8395	0,1517
0,3843	0,2375	333,1500	0,9956	0,0030	0,0014	0,0052	0,3777	0,6171
0,3349	0,3406	333,1500	0,9934	0,0052	0,0014	0,0063	0,5171	0,4766
0,2488	0,5009	333,1500	0,9942	0,0037	0,0021	0,0012	0,6563	0,3425
0,2152	0,5909	333,1500	0,9939	0,0046	0,0015	0,0034	0,7599	0,2367
0,1405	0,7184	333,1500	0,9944	0,0042	0,0014	0,0077	0,8360	0,1563

Fonte: Silva et al.(2013)