



**FACULDADE DE ADMINISTRAÇÃO E NEGÓCIOS  
DE SERGIPE – FANESE  
CURSO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

**CÁSSIO ROBERTO URUGA OLIVEIRA**

**SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES:  
Reação de Transesterificação para Produção de Biodiesel.**

**Aracaju - Sergipe**

**2009.2**

**CÁSSIO ROBERTO URUGA OLIVEIRA**

**SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES:  
Reação de Transesterificação para Produção de Biodiesel.**

**Monografia apresentada à coordenação do curso de Engenharia de Produção da FANESE, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Produção.**

**Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. MSc. Helenice Leite Garcia**

**Coordenador: Prof. Dr. Jefferson Arlen Freitas**

**Aracaju - Sergipe**

**2009.2**

**CÁSSIO ROBERTO URUGA OLIVEIRA**

**SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES:  
Reação de Transesterificação para Produção de Biodiesel.**

Monografia apresentada à banca examinadora da Faculdade de Administração e Negócios de Sergipe – FANESE, como requisito parcial e elemento obrigatório para a obtenção do grau de bacharel em Engenharia de Produção, no período 2009.2.

---

**Prof<sup>ª</sup>. MSc. Helenice Leite Garcia**

---

**Prof. Dr. Jefferson Arlen Freitas**

---

**Profa. Dra. Ana Eleonora Almeida Paixão**

**Aprovado com média: \_\_\_\_\_**

**Aracaju, \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2009**

## **AGRADECIMENTOS**

**Gostaria de agradecer primeiramente a meus pais pelo apoio incondicional em todas as minhas decisões.**

**A minha orientadora, Prof<sup>a</sup> MSc Helenice Leite Garcia, pela orientação necessária e principalmente pela compreensão e ajuda nos momentos difíceis.**

**Aos amigos Mikele e Epaminondas pela ajuda oportuna à realização de todas as etapas deste trabalho.**

**Aos amigos Anthoniberg, Ícaro, Jennifer, Mariana e Filipe pelos momentos de descontração nas horas fáceis e de incentivo nas horas difíceis.**

**E, por fim, a minha irmã Hannah que é uma companheira em todos os momentos da minha vida.**

## **RESUMO**

**A modelagem e simulação de processos são ferramentas poderosas para a predição de propriedades de sistemas complexos. O sistema trifásico resultante da reação de transesterificação básica para a produção do biodiesel em rota etílica é de difícil separação e o conhecimento das propriedades termodinâmicas auxilia na escolha do método de separação e purificação mais adequado, maximizando tanto o rendimento quanto a viabilidade econômica do produto. Neste sentido, o presente trabalho propôs um simulador – denominado BIOLAB 1.0 – para o cálculo, utilizando os modelos de contribuições de grupos, das propriedades do biodiesel de mamona, os coeficientes de atividade dos compostos resultantes da reação de transesterificação para a produção de biodiesel (biodiesel, glicerina e etanol), e a constante de equilíbrio da mesma reação. O programa foi implementado utilizando a linguagem de programação Visual Basic 2007® e seus resultados foram comparados aos dados experimentais disponíveis na literatura apresentando um desvio de 7% em relação aos mesmos. Este desvio foi devido às simplificações feitas para a implementação do mesmo. O programa mostrou-se eficiente nos cálculos de todas as propriedades para o qual se destina.**

**Palavras-Chave: Biodiesel. Simulação. Termodinâmica.**

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01 – Ciclo do Biodiesel .....</b>	<b>14</b>
<b>Figura 02 – Reação de Transesterificação .....</b>	<b>16</b>
<b>Figura 03 – Diagrama de fases: Pressão em função da temperatura .....</b>	<b>19</b>
<b>Figura 04 – Diagrama de fases: Pressão em função do volume .....</b>	<b>20</b>
<b>Figura 05 – Diagrama de superfície .....</b>	<b>23</b>
<b>Figura 06 – Analogia às posições de equilíbrio .....</b>	<b>24</b>
<b>Figura 07 – Tela inicial do BIOLAB 1.0 .....</b>	<b>30</b>
<b>Figura 08 – Entrada de dados de composição .....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 09 – Entrada de dados de temperatura .....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 10 – Saída de dados de coeficientes de atividade.....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 11 – Entrada de dados para constante de equilíbrio .....</b>	<b>34</b>
<b>Figura 12 – Saída de resultados da constante de equilíbrio .....</b>	<b>34</b>

## **LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 01 – Equações de Constantinou e Gani.....</b>	<b>28</b>
<b>Tabela 02 – Propriedades termodinâmicas do biodiesel de mamona.....</b>	<b>31</b>
<b>Tabela 03 – Comparação de resultados com França (2008).....</b>	<b>32</b>

## SUMÁRIO

RESUMO .....	5
LISTA DE FIGURAS .....	6
LISTA DE TABELAS.....	7
1 INTRODUÇÃO .....	9
1.1Objetivos .....	10
1.1.1 Objetivo Geral.....	10
1.1.2 Objetivos Específicos .....	10
1.2Justificativa.....	10
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	12
2.1Biodiesel .....	12
2.1.1 Aspectos Gerais .....	12
2.1.2 Aspectos Econômicos .....	13
2.1.3 Aspectos Ambientais.....	13
2.1.4 Produção de Biodiesel.....	15
2.1.5 Biodiesel no Mundo.....	17
2.2Termodinâmica .....	17
2.2.1 Equações de estado .....	18
2.2.2 Potencial Químico .....	21
2.2.3 Equilíbrio de fases.....	22
2.2.4 Equilíbrio termodinâmico .....	23
2.3Modelagem e Simulação Termodinâmica.....	25
2.3.1 Conceitos e definições básicas .....	25
2.3.2 Modelos termodinâmicos de contribuições de grupo.....	25
3 METODOLOGIA .....	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
5 CONCLUSÃO .....	35
REFERÊNCIAS .....	36
ANEXOS .....	Erro! Indicador não definido.



## 1 INTRODUÇÃO

A escassez de recursos energéticos de origem fóssil, aliada às crescentes preocupações ambientais, incentivaram a busca por novas fontes de energia. Dentre as possibilidades viáveis destaca-se a produção de biodiesel, combustível de origem renovável similar ao diesel de origem fóssil.

Diversos são os problemas associados à produção de biodiesel, dentre estes, a separação das fases resultantes do processo de transesterificação básica de rota etílica, é um dos principais motivos para o aumento do preço final. A otimização desta etapa envolve um estudo detalhado das propriedades do sistema para minimização dos recursos envolvidos.

A modelagem e simulação de processos tornam-se cada vez mais utilizadas para compreender o cenário industrial e resolver problemas em relação a questões ambientais. Neste contexto, a simulação termodinâmica tem o objetivo de prever as propriedades termodinâmicas do sistema em estudo. Esta estabelece um panorama crítico do processo, facilitando a identificação das melhores condições operacionais para a produção de biodiesel através da rota etílica.

Muitos processos envolvendo equilíbrio de fases são de difícil determinação e a utilização de métodos computacionais é uma alternativa satisfatória ao estudo experimental. O crescente desenvolvimento da tecnologia computacional tem possibilitado a resolução dos problemas de forma rápida.

Ressalta-se, ainda, que o estudo termodinâmico de sistemas complexos necessita de uma modelagem matemática robusta, mas traz muitos benefícios ao entendimento dos processos produtivos.

Neste trabalho é realizada a construção de um simulador com o intuito de calcular as propriedades termodinâmicas do biodiesel de mamona, os coeficientes de atividade dos compostos envolvidos no equilíbrio de fases e a constante de equilíbrio do sistema.

## **1.1 Objetivos**

Para o desenvolvimento do presente trabalho, os seguintes objetivos foram identificados:

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Desenvolver um programa que simule as propriedades termodinâmicas do equilíbrio de fases da mistura resultante da reação de transesterificação básica para a produção de biodiesel.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

Estimar as propriedades do biodiesel de mamona utilizando o método de CONSTANTINO – GANI (1994);

Calcular os coeficientes de atividade utilizando o modelo UNIFAC;

Predizer as constantes de equilíbrio da mistura resultante da transesterificação básica para produção de biodiesel.

## **1.2 Justificativa**

A simulação das propriedades termodinâmicas de misturas complexas, em equilíbrio de fases, é uma ferramenta muito importante na identificação dos métodos de separação através de regras heurísticas.

Como exemplo destas misturas tem-se o sistema ternário resultante da reação de transesterificação básica para a produção de biodiesel tem em seu custo relacionado à separação por métodos convencionais o principal responsável por diminuir a viabilidade econômica do biocombustível.

Os modelos de predição de propriedades características dos sistemas, como as propriedades termodinâmicas, disponíveis atualmente fornecem resultados muito satisfatórios quando aplicados a misturas complexas, como é o caso da mistura em questão.

A simulação de um processo fornece um panorama crítico das relações existentes entre as fases, embasando a escolha do processo de separação mais adequado e orientando as possíveis mudanças nas condições operacionais de produção. Neste sentido, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de um programa que simule as propriedades

termodinâmicas do equilíbrio de fases com o intuito de se reduzir os gastos na etapa de separação/purificação dos produtos.

## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

A compreensão de qualquer processo deve estar fundamentada em estabelecer e definir aspectos teóricos relevantes. Neste sentido, o presente item desse trabalho aborda conceitos da produção de biodiesel e da simulação de propriedades do sistema de equilíbrio de fases.

### **2.1 Biodiesel**

O biodiesel é um combustível produzido a partir de fontes biológicas renováveis, sendo uma alternativa ao uso do diesel de origem fóssil. Este é biodegradável e atóxico com emissões de poluentes minimizadas tornando-se, assim, ambientalmente benéfico à sociedade (KRAWCZYK, 1996).

Consta na Resolução Número 42 da ANP, Agência Nacional do Petróleo, de 24 de novembro de 2004, denomina-se B100 o combustível composto de aquil-ésteres de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais e de BXX a mistura de diesel derivado do petróleo com o biodiesel na porcentagem XX deste.

#### **2.1.1 Aspectos Gerais**

A primeira utilização de óleos de origem vegetal, de forma bruta, nos motores de combustão foi realizada por Rudolph Diesel, em 1900 (SHAY, 1993). O desenvolvimento da produção de petróleo, que reduziram de forma significativa seus custos, aliado a adequabilidade de frações do óleo fóssil aos motores de ciclo diesel, implicou na minimização do uso dos óleos naturais nos motores, ficando restrito ao uso no campo e em situações emergenciais, como comenta Krawczyk (1996).

Segundo Fangrui (1999), as principais fontes para a obtenção do biodiesel são os óleos de crambe, mamona, dendê, babaçu, milho, pinhão-manso e soja. Já no Brasil destacam-se as culturas de soja, mamona e o extrativismo do dendê para fins de produção de energia.

Atualmente, o uso de combustíveis de fontes renováveis tem sido discutido nos diversos segmentos da sociedade. A preocupação com o meio ambiente, a limitação das

reservas de petróleo e o aumento na demanda de combustíveis são os principais incentivadores da retomada do uso de combustíveis de origem renovável.

### **2.1.2 Aspectos Econômicos**

A produção de biodiesel afeta os diversos setores da sociedade. Tido como combustível social do Brasil, esta cadeia produtiva referencia tanto as grandes usinas responsáveis pela transesterificação do óleo quanto os pequenos produtores rurais responsáveis pelo fornecimento da matéria-prima para o óleo (PARENTE, 2003).

O preço do biodiesel ainda é superior ao combustível de origem fóssil, mas se o processo for otimizado, os custos dos processos de separação/purificação forem reduzidos e a utilização dos subprodutos for satisfatória, a redução no preço final será sensível e o biodiesel poderá ser economicamente sustentável (COSTA NETO et al, 2000).

O subproduto glicerol, ou glicerina, apresenta propriedades não-tóxicas, não-irritantes e inodoras que conferem a este produto inúmeras aplicações industriais. Segundo Wust (2004), as principais aplicações para o glicerol são umectante, adoçante e conservante de alimentos e bebidas; emoliente para produtos de uso cutâneo, produção de creme dental, entre outros.

Outro método de aumento da viabilidade econômica da produção de biodiesel é a maior eficiência na recuperação dos catalisadores utilizados no processo, que são caros e podem ser recuperados de forma satisfatória, conforme comenta Parente (2003).

O desenvolvimento da cadeia produtiva do biodiesel e a inserção do mesmo na matriz energética mundial proporcionam uma oportunidade de desenvolvimento sustentável para o Brasil. Dentre os fatores favoráveis a este desenvolvimento destacam-se: o solo e o clima adequados para a produção, o extrativismo das fontes de óleo e a posse da tecnologia adequada para conduzir a reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

### **2.1.3 Aspectos Ambientais**

A cadeia de produção e utilização do petróleo é altamente poluidora do meio ambiente. Derramamentos de óleo, mudanças climáticas, poluição do ar e a geração de resíduos tóxicos são os principais problemas causados ao meio ambiente por esta cadeia produtiva. (LIMA, 2005).

Consta no relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas - IPCC de 2001, que o nível total de emissão de CO<sub>2</sub> em 2000, foi de 6,5 bilhões de toneladas, tornando a emissão deste gás um problema ambiental de grandes proporções.

O uso do biodiesel se justifica, ambientalmente, pela inserção da fonte de energia no ciclo biogeoquímico do carbono, ou seja, a fonte vegetal do óleo retira o CO<sub>2</sub> do ambiente para a realização da fotossíntese (processo de obtenção de nutrientes dos vegetais) compensando a emissão do mesmo gás quando o combustível é queimado. A Figura 1 mostra o ciclo de uso do dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, no qual o biodiesel está inserido.

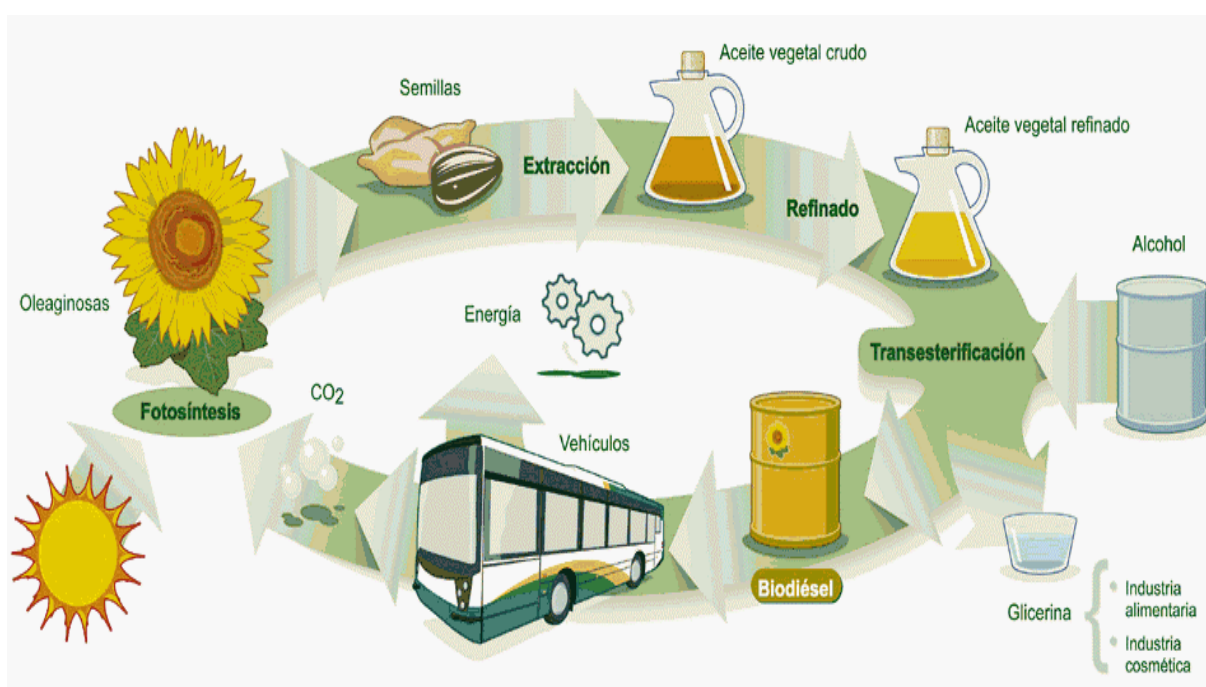


Figura 1 – Ciclo do biodiesel  
Fonte: <http://bioecologia.es>

Por ser oxigenado, o biodiesel apresenta uma combustão comparativamente mais completa do que a do diesel de origem fóssil, diminuindo, assim, a emissão do monóxido de carbono que além de ser tóxico, prejudica a saúde humana podendo levar à morte o indivíduo que aspirá-lo em grandes quantidades. As ausências de enxofre e de compostos aromáticos geram, aliados a outros fatores de cunho estrutural, uma emissão de poluentes muito menor que a emissão do diesel de origem fóssil (COSTA NETO et al, 2000).

De acordo com Lee et al (2002), uma mistura de biodiesel B20, ou seja, 20% de biodiesel adicionado ao diesel comum, após a queima, apresentou uma redução de 72,8% de monóxido de carbono e 26,6% de sólidos particulados.

A redução das emissões de gases poluidores e o uso de fontes vegetais como matéria-prima do processo produtivo inserem o biodiesel na lista das alternativas sustentáveis para o consumo como fonte de energia para o país.

#### **2.1.4 Produção de Biodiesel**

Os métodos de obtenção do biodiesel têm sido estudados nos meios acadêmico e industrial. Dentre as possibilidades explicitadas na literatura, as mais comuns são a catálise enzimática, uso de alcoóis supercríticos, metais complexos e a reação de transesterificação (WUST, 2004).

Por sua facilidade na condução do processo, ausência de contaminantes nocivos ao meio ambiente e ter o menor custo dentre as possibilidades conhecidas atualmente, a reação de transesterificação é a mais estudada e aplicada industrialmente (COSTA NETO et al, 2000).

A reação de transesterificação é realizada de acordo com a Figura 2, que mostra as macro-etapas da reação. Observa-se nesta figura, também, a reversibilidade das reações intermediárias (i), (ii) e (iii) exigindo o excesso do álcool em uso para a maximização do produto desejado (SUAREZ et al, 2007).

Na reação (i) produz-se um monoálcool, na reação (ii) um diálcool e na reação (iii) um triálcool, para somente na reação (iv) se produzir o biodiesel. Ressalta-se, ainda, que a produção do glicerol, subproduto, foi suprimida.

Diversos são os métodos de se conduzir a reação de transesterificação. As principais diferenças entre os métodos são a escolha do álcool utilizado, predominantemente metílico ou etílico, e da acidez do meio, seja rota básica ou ácida (WUST, 2004).

Apesar de necessitar de uma etapa de neutralização do biodiesel no final do processo, a rota básica é escolhida por fornecer maior rendimento da reação. A neutralização do biodiesel, geralmente, é efetuada utilizando ácido clorídrico que tem um custo relativamente pequeno e o inconveniente de se produzir, mesmo que em pequena escala, o cloreto de sódio, NaCl, que é prejudicial aos motores do ciclo diesel, argumenta Wust (2004).

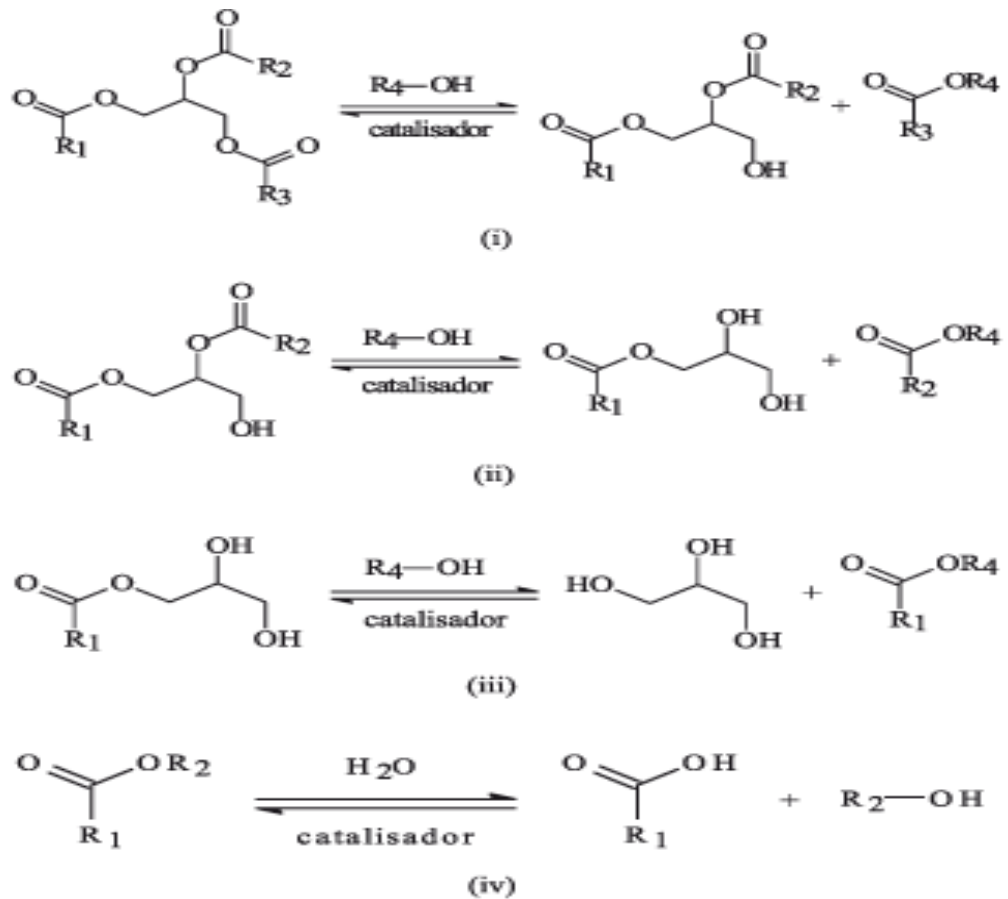


Figura 2 – Reação de transesterificação  
 Fonte: Wust (2004)

Wust (2004) comenta, ainda, que dentre as opções de álcool utilizadas na reação de transesterificação, a adoção do álcool metílico facilita o processo de separação dos produtos. Quando se utiliza o álcool metílico uma simples decantação é suficiente para se separar as fases resultantes, porém este álcool necessita ser importado e onera o processo produtivo em larga escala no Brasil, visto que o mesmo necessita ser usado em grandes quantidades e nem sempre se consegue recuperar todo o álcool que não reagiu em condições satisfatórias de pureza para o seu reuso.

Segundo Costa Neto et al (2000), o uso do álcool etílico é mais conveniente para o Brasil por ser de fácil produção nacional e por incrementar ainda mais o aspecto social do combustível, ampliando a cadeia de suprimentos no que diz respeito a produção dos insumos necessários. Para a utilização na reação de transesterificação o álcool etílico deve ser anidro, ou seja, deve estar totalmente isento de água. Estudos feitos por estes autores comprovaram que 3% a 5% de água no álcool já é suficiente para retardar a reação.



### **2.1.5 Biodiesel no Mundo**

A Alemanha é o maior produtor e consumidor de biodiesel na Europa; sua produção tem como principal fonte a colza, planta que tem as folhagens parecidas com a couve e de sementes com óleo rico em proteínas. A segunda maior produtora de biodiesel na Europa é a França, com uma capacidade produtiva de 460 mil toneladas anuais (PENTEADO et al, 2007).

Outros países produtores de biodiesel na Europa são a Itália, produzindo a partir de colza e girassol, e a Espanha. A primeira nação asiática a produzir biodiesel foi a Coreia do Sul, seguida pela China e pela Tailândia. Nas Américas têm-se como destaques na produção de biodiesel os Estados Unidos, o Canadá, a Argentina e o Brasil.

Penteado et al (2007) ressaltam que, movidos pelo benefício ambiental da utilização do biodiesel e pela alternativa mais estável às variações do preço do petróleo, diversos países têm adotado políticas de investimento e de indução ao uso do biodiesel criando um mercado promissor.

## **2.2 Termodinâmica**

De acordo com Schimidt (2001) termodinâmica é a ciência que estuda as transformações da energia e as grandezas físicas afetadas por estas. Para Wylen (2003), defini-se a termodinâmica como sendo a ciência que trata do calor, do trabalho e das propriedades relacionadas a ambas.

A termodinâmica clássica aborda, macroscopicamente, as transformações energéticas, este estudo é complementado pela termodinâmica estatística que estuda as transformações em um nível microscópico.

O início da termodinâmica como ciência deu-se no século XIX objetivando descrever o desempenho e a operação das máquinas térmicas a vapor. Os princípios descritos para as máquinas térmicas foram então estendidos no que hoje denominam-se de primeira lei e segunda lei da termodinâmica (SMITH et al, 2000).

Para o estudo termodinâmico convém denotar por sistema a quantidade mássica escolhida para a análise e por fronteira a linha imaginária que o separa da vizinhança, conforme estabelece Smith et al (2000).

### 2.2.1 Equações de estado

Duas definições importantes para o estudo termodinâmico são as quantidades de calor e de trabalho. Calor é a forma de energia em trânsito devido a um gradiente, diferença, de temperatura e que não está diretamente associada à transferência de massa. O calor, como energia em trânsito, pode ser transferido do sistema para a vizinhança, ou no sentido oposto, através da fronteira se os mesmos estiverem a temperaturas diferentes.

O trabalho pode ser definido como sendo uma forma de energia em trânsito ocasionada por um gradiente de potencial que não seja um gradiente de temperatura. A singularidade entre o calor e o trabalho está baseada no princípio de que não existe outra forma de transferência de energia entre o sistema e a vizinhança que não seja por uma destas interações (SCHMIDT et al, 2001).

A primeira lei da termodinâmica retrata a conservação de energia dos sistemas, ou seja, a quantidade de energia total do sistema permanece constante em qualquer instante. Quando a energia desaparece em uma forma ela reaparecerá, simultaneamente, em outras formas (SMITH et al, 2000).

Matematicamente, pode-se enunciar a primeira lei da seguinte forma:

$$dU^t = dQ + dW \quad (1)$$

O termo  $dU^t$  da Equação 1 refere-se às variações do estado termodinâmico do sistema e, por consequência, são refletidos nas propriedades termodinâmicas do mesmo. Em contrapartida, os termos  $dQ$  (quantidade de calor) e  $dW$  (quantidade de trabalho) referem-se a variações de energia e portanto não são propriedades do sistema, dependendo da natureza do processo e das condições em que são operados os sistemas (SMITH et al, 2000).

Ainda de acordo com Smith et al (2000), as funções de estado são as propriedades que independem dos meios pelos quais a substância atingiu um dado estado, ou seja, são propriedades que têm o mesmo valor, independentemente dos processos que os levaram a este estado.

O conhecimento das propriedades termodinâmicas auxilia na determinação das quantidades de calor e trabalho necessárias para a realização de processos industriais. Para os fluidos, essas propriedades são, geralmente, calculadas a partir do volume molar como função da temperatura e pressão. Estas equações são conhecidas como Equações de Estado.

As relações de pressão (P), volume (V) e temperatura (T) para uma substância pura são demonstrados por meio de diagramas de estado. Nesses diagramas são mostradas as fases em que se encontram as substâncias a uma dada temperatura, pressão e volume.

No diagrama pressão em função da temperatura (Figura 3), observam-se as regiões nas quais a substância está nas fases sólida, líquida e vapor. Nota-se, também, a estruturação das curvas de vaporização, fusão e sublimação da substância.

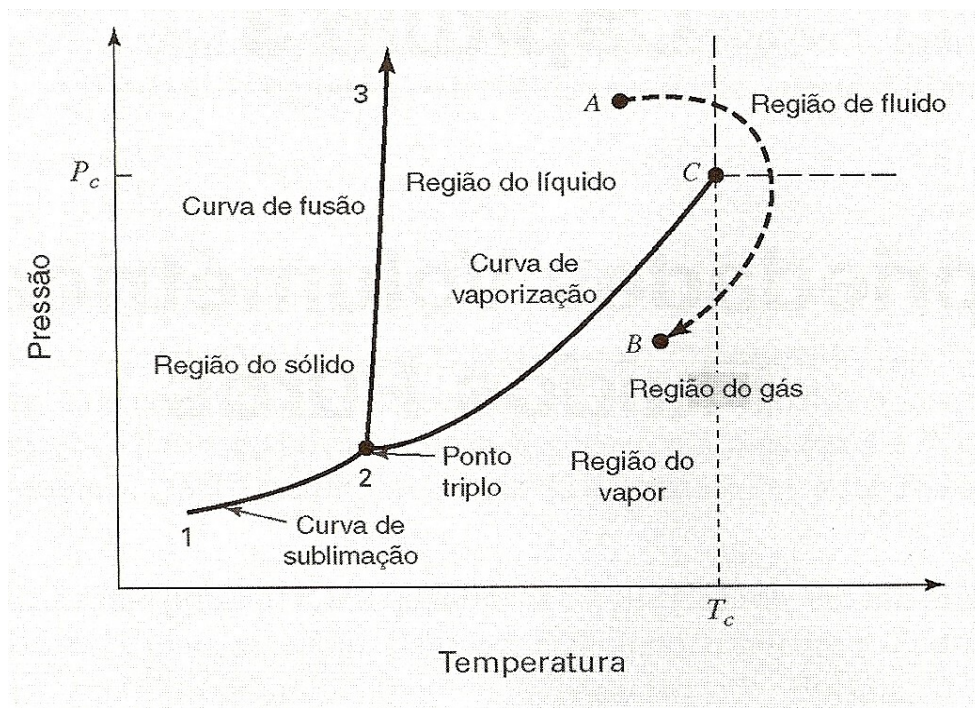


Figura 3 – Diagrama de fases – pressão em função da temperatura  
Fonte – Smith et al (2000)

A Figura 4 mostra o diagrama pressão em função do volume (PV). Pode-se observar na figura as regiões nas quais as fases coexistem em equilíbrio. O ponto triplo, observado na Figura 3, é representado como sendo uma linha horizontal, em que as três fases estão em equilíbrio.

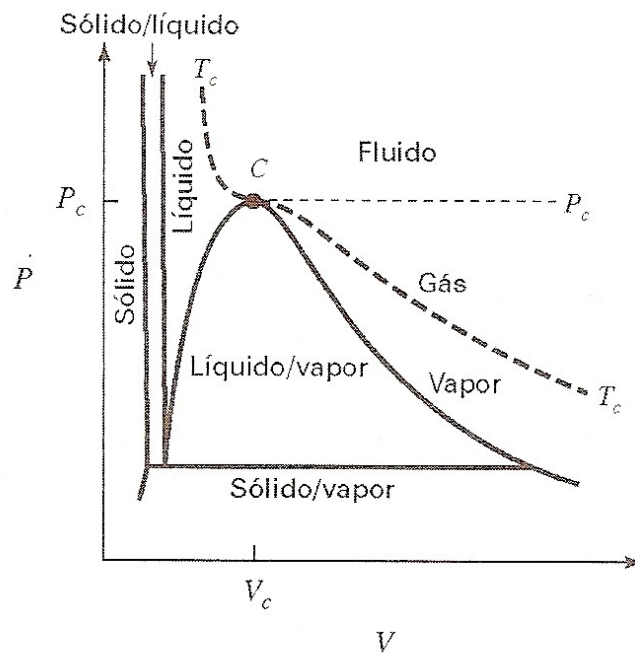


Figura 4 – Diagrama de fases. Pressão em função do Volume  
 Fonte – Smith et al (2000)

Tendo o produto  $PV$ , em uma dada temperatura, um comportamento mais constante que cada uma de suas parcelas, este produto pode ser expresso, analiticamente, como sendo uma série de potências em função da pressão. Assim:

$$PV = a + bP + cP^2 + dP^3 + \dots \quad (2)$$

Fazendo  $b = aB'$ ,  $c = aC'$ , tem-se:

$$PV = a(1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots) \quad (3)$$

Estes tipos de equações de estado, conhecidas como Equações de Estado do Tipo Virial, sugerem uma soma infinita de termos, porém, na prática, aproximações no terceiro termo fornecem resultados satisfatórios (SMITH et al, 2000).

Outra definição importante é o fator de compressibilidade dos gases ( $Z$ ), que considera os desvios dos gases em relação à idealidade de seus comportamentos.

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (4)$$

Equações de estado, que precisam descrever o comportamento PVT de vapores e líquidos, necessitam abranger uma larga faixa de temperatura e pressão. Estas, geralmente, são complexas e uma rota acessível é a utilização de equações polinomiais, que são cúbicas na variável volume molar, que são simples, porém capazes de representar o comportamento tanto de gases quanto de líquidos (SMITH et al, 2000).

A primeira equação cúbica utilizada foi proposta por Van der Waals em 1873. Matematicamente, esta é expressa através da Equação 5.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (5)$$

Pode-se observar nessa equação que quando as constantes a e b são nulas, obtemos a equação de estado dos gases ideais.

A partir da equação de Van der Waals, muitas equações foram propostas. Uma generalização para todas é descrita através da Equação 6.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\theta(V-\eta)}{(V-b)(V^2 + \kappa V + \lambda)} \quad (6)$$

Nesta equação b,  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\lambda$  e  $\eta$  são parâmetros que dependem da temperatura e da composição da mistura. A determinação destas constantes é complexa e requer um grande número de equações auxiliares (ROSA, 2007).

### 2.2.2 Potencial Químico

Nos sistemas abertos, que permitem a troca de massa entre suas fronteiras, a energia de Gibbs é função, além da temperatura e pressão, da composição. Ou seja:

$$G = G(T, P, n_i) \quad (7)$$

Para uma variação infinitesimal, tem-se:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, n_{i \rightarrow j}} dn_i \quad (8)$$

Define-se potencial químico ( $\mu_i$ ) como sendo a derivada da energia de Gibbs em relação à quantidade de matéria do componente no sistema, mantendo todas as outras variáveis constantes.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, n_{i \rightarrow j}} dn_i \quad (9)$$

Este termo representa o gradiente de energia associado à transferência de massa da substância em análise. Quanto maior for o fluxo mássico do sistema, maior será o potencial químico do mesmo. O potencial químico indica a quantidade de matéria transferida através do sistema escolhido (SMITH et al, 2000).

### 2.2.3 Equilíbrio de fases

Segundo Smith et al (2000), equilíbrio é uma condição estática na qual não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. A determinação do estado de um fluido homogêneo necessita da fixação de duas propriedades termodinâmicas intensivas. Em contrapartida, quando duas fases estão em equilíbrio, necessita-se apenas da fixação de uma propriedade termodinâmica intensiva. Para sistemas multifásicos em equilíbrio, o número de propriedades a serem fixadas para determinação do estado intensivo do sistema, pode ser calculada utilizando a regra de fases de Gibbs.

A regra de fases de Gibbs foi deduzida através de argumentos teóricos. Em sistemas não reativos, esta é representada pela Equação 10.

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

Sendo: F o grau de liberdade do sistema,  $\pi$  o número de fases presentes e N o número de componentes do sistema.

De acordo com Smith et al (2000), por fase entende-se uma região homogênea da matéria. Nesta, as propriedades físicas podem, ou não, ser homogêneas. Em sistemas físicos, podem existir várias fases, mas estas devem estar em equilíbrio, necessariamente, para se aplicar a regra de fases de Gibbs.

Outra regra, similar à regra de Gibbs, é a regra de Duhem, que se aplica aos sistemas fechados em equilíbrio. Nesta regra o sistema é completamente caracterizado, pois ela determina o estado intensivo e extensivo do sistema. A regra de Duhem é descrita matematicamente pela Equação 11:

$$2 + (M - 1)\pi + \pi = 2 + N\pi \quad (11)$$

Com o objetivo de armazenar e visualizar os resultados, utilizam-se diagramas para mostrar a relação entre as várias fases. Estes diagramas podem ser bidimensionais, ou tridimensionais, eles contêm campos resultantes da mistura de várias fases e de campos de fase única (BACKER, 1991). A Figura 5 mostra um exemplo ilustrativo de um diagrama de fases tridimensional.

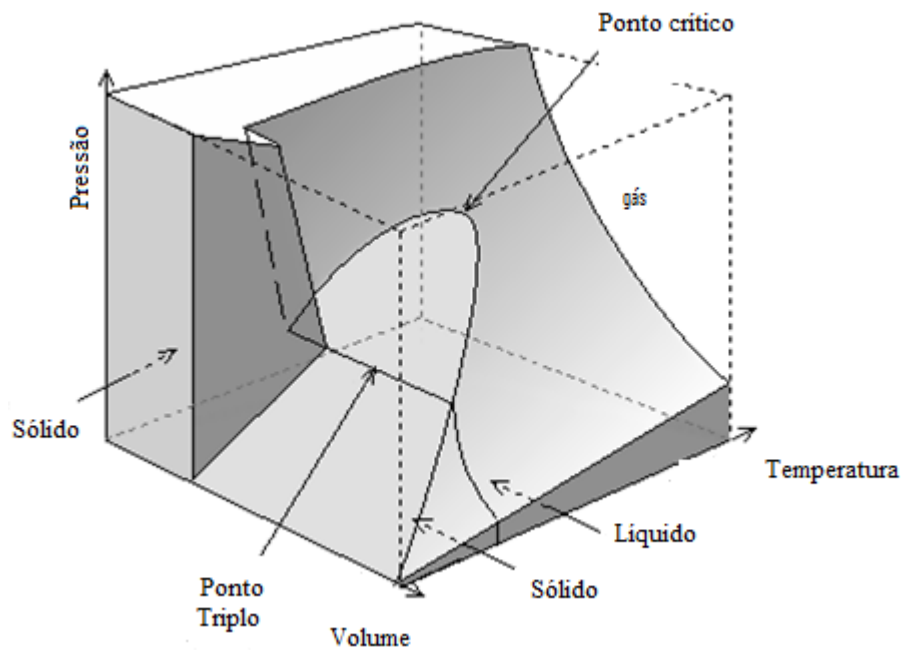


Figura 5 – Diagrama de superfície  
Fonte: Adaptada de <http://termodinamics.blogspot.com>

#### 2.2.4 Equilíbrio termodinâmico

O equilíbrio de termodinâmico, segundo Çengel e Boles (2005), só poderá ser atingido se forem satisfeitas as seguintes premissas:

- Equilíbrio Térmico, ou seja, pontualmente no sistema todos os componentes devem ter a mesma temperatura;
- Equilíbrio Mecânico, obtido pela ausência de gradientes de pressão entre as regiões do sistema;
- Equilíbrio De Fases, estabilidade da massa entre as fases presentes;
- Equilíbrio Químico, ausência de alterações na composição do sistema no decorrer do tempo.

Além destes requisitos, é necessário que o sistema tenha a menor energia livre de Gibbs possível para as referenciadas condições de temperatura e pressão. A determinação desta energia pode ser realizada por vários meios; entre os mais utilizados estão os modelos UNIFAC E UNIQUAC, além dos métodos analíticos.

Todos os pontos em que não se caracteriza o equilíbrio termodinâmico induzem o sistema a realizar modificações para que se obtenha este equilíbrio. Em alguns casos, o sistema apresenta todas as características do equilíbrio, porém a energia associada ao sistema não é a menor possível. Este estado é denominado de estado metaestável e se for fornecida energia suficiente, o sistema retorna à atividade em busca do equilíbrio (STOLEN et al, 2004).

Uma representação esquemática dos estados de equilíbrio é exposta na Figura 6, através da qual se observa a evolução temporal de um sistema. Nesta, o ponto A é um ponto de não equilíbrio, os pontos B e C representam condições metaestáveis do sistema e o ponto D é o ponto de equilíbrio do sistema. Nota-se que, para alcançar o ponto F, a partir do ponto D, é necessário uma energia muito grande e isto é operacionalmente inviável.

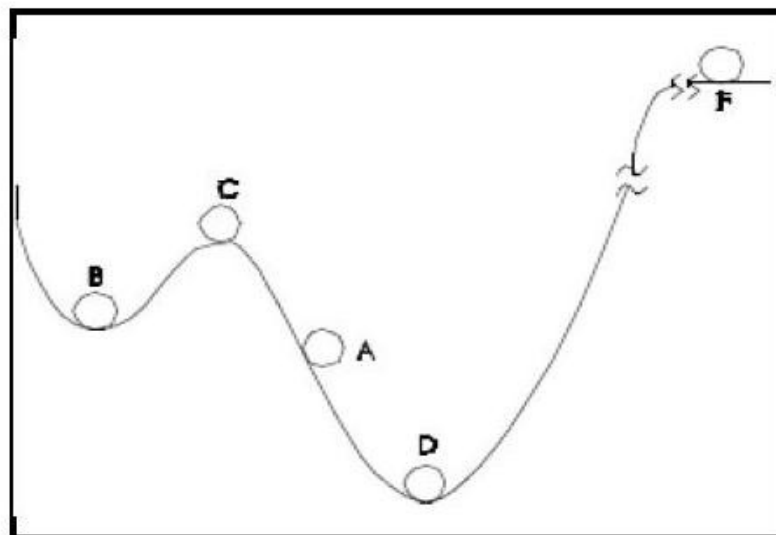


Figura 6 – Analogia às posições de equilíbrio  
Fonte – Winterbone (1997)

Desta forma, como todos os sistemas – sejam reativos ou não – são conduzidos a um estado de equilíbrio, determinando este estado e compreendendo-o de forma satisfatória, pode-se prever não somente o comportamento do sistema como também suas propriedades e restrições operacionais.



## **2.3 Modelagem e Simulação Termodinâmica**

Para Rosa (2007), o principal objetivo da simulação termodinâmica é prever o comportamento de sistemas complexos em diversas condições de temperatura e pressão. A simulação termodinâmica prevê não somente as fases presentes no sistema, mas também sua composição e fração molar dos constituintes.

### **2.3.1 Conceitos e definições básicas**

Em sistemas complexos, dos quais não se conhece, a priori, o número de fases, o cálculo de estabilidade de fases é dividido em duas etapas. Na primeira etapa, são determinadas as quantidades e a composição das fases e a segunda etapa determina se a mistura se dividirá ou não em múltiplas fases (MICHELSEN, 1982).

No caso da mistura resultante da reação de transesterificação básica para a produção de biodiesel, o estado de equilíbrio só pode ser obtido com a minimização da energia de Gibbs (SMITH et al, 2000).

A vantagem da utilização da minimização para se obter o equilíbrio está na obtenção do equilíbrio em uma única etapa.

Os modelos em que os parâmetros ajustáveis e as interações acontecem entre as moléculas das espécies na mistura são chamados de modelos moleculares. Exemplos destes modelos são as Equações de Margules, a Equação de Van Laar, o Modelo de Flory-Huggins e o Modelo de Wilson, citados por Smith et al (2000).

Em contrapartida, existem modelos que descrevem o comportamento da mistura baseado no conceito que todo componente da mistura é constituído de grupos funcionais que interagem entre si determinando o comportamento da mistura (NASCIMENTO, 2005).

### **2.3.2 Modelos termodinâmicos de contribuições de grupo**

O conceito de contribuição de grupos foi proposta por Langmuir em 2005. Nos modelos de predição de propriedades por contribuição de grupos as propriedades de uma mistura podem ser representadas pela soma das contribuições individuais de cada um dos grupos que a compõem.

O principal incentivo à utilização da contribuição de grupos é a representatividade de um número muito grande de moléculas por um número relativamente baixo de grupos constituintes. As aplicações dos modelos de contribuições de grupo são aplicáveis tanto na predição de propriedades de substâncias puras como na predição do comportamento de misturas complexas, como é o caso de misturas ternárias (SANTOS, 2005).

Segundo Santana (2008), os principais modelos de contribuição de grupos são os modelos ASOG, UNIQUAC E UNIFAC.

O modelo ASOG (Analytical Solutions of Groups) foi desenvolvido primeiramente por Derr e Deal (1969) e posteriormente ampliado por Kojima e Tochigi (1979). Este modelo baseia-se em dividir a energia livre de Gibbs em excesso em duas contribuições, uma entálpica e uma entrópica. É nesta última, a parte que depende das interações energéticas, que aparecem os grupos funcionais e os parâmetros ajustáveis de interação entre eles (SMITH et al, 2000).

Neste modelo, o coeficiente de atividade é representado pela Equação 12.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^S + \ln \gamma_i^G \quad (12)$$

O sobrescrito “s” denota o tamanho da molécula e o sobrescrito “g” denota a contribuição de grupos. O termo relacionado ao tamanho é dado pela teoria de Flory-Huggins apresentada, matematicamente, pela equação 13.

$$\ln \gamma_i^S = 1 - \frac{S_i}{\sum_j S_j x_j} + \ln \frac{S_i}{\sum_j S_j x_j} \quad (13)$$

O termo  $\ln \gamma_i^G$ , da Equação 12, refere-se às interações energéticas entre os grupos constituintes da molécula. Esta contribuição é descrita na Equação 14.

$$\ln \gamma_i^G = \sum v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (14)$$

Sendo: os termos  $\Gamma_k$  e  $\Gamma_k^{(i)}$  representam parâmetros específicos para cada grupo e  $v_k^{(i)}$  é o número de átomos, fora os átomos de carbono, do grupo k na molécula i.

Tochigi (1990) descreveu as contribuições para um total de 43 grupos. Estes grupos são suficientes para representar um número relativamente grande de compostos.

Outro modelo de contribuições de grupos foi desenvolvida por Prausnitz em 1975 baseada na teoria quase-química de Guggenheim. Este método é conhecido como Teoria Quase-química universal, ou pela sigla em inglês, UNIFAC. A equação UNIFAC divide a energia de Gibbs em duas partes, uma parte combinatorial e outra residual (SANTOS, 2005).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{com} + \ln \gamma_i^{res} \quad (15)$$

A parte combinatorial do método UNIFAC é dado pelo modelo UNIQUAC. O modelo UNIQUAC também deriva da teoria Quase-Química; neste modelo, a parte combinatorial depende apenas da composição, do tamanho e da forma das moléculas. A equação da parte combinatorial é representada pela Equação 16.

$$\ln \gamma_i^{com} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \ell_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j \ell_j \quad (16)$$

Na Equação 16 os parâmetros  $\Phi_i$ ,  $\theta_i$  e  $\ell_i$  são calculados pelas equações 17, 18 e 19 respectivamente, e o parâmetro  $x_i$  representa a fração molar do componente  $i$  na mistura.

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (17)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (18)$$

$$\ell_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - r_i + 1 \quad (19)$$

Sendo que os parâmetros  $r_i$  e  $q_i$  são dados pelas equações 20 e 21.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (20)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (21)$$

Os parâmetros  $R_k$  e  $Q_k$  são os parâmetros de contribuições de grupos referentes ao volume de Van der Waals e à área superficial de cada grupo. Uma tabela contendo estes parâmetros está disponível no Anexo 1 deste trabalho.

Diversas metodologias foram propostas baseadas nos modelos de contribuições de grupos. Constantinou e Gani (1994) propuseram um método, baseado nesta, para a predição de diversas propriedades de substâncias puras.

No método de Constantinou e Gani, os grupos formadores das moléculas foram agrupados em dois blocos; no primeiro bloco, estão os grupos formadores de primeira ordem. E no segundo bloco estão os grupos formadores de segunda ordem. A função dos grupos de segunda ordem é fornecer mais informações estruturais sobre as partes da estrutura molecular de um composto em que a descrição com os grupos de primeira ordem é insuficiente (CONSTANTINOUE GANNI, 1994).

A Tabela 1 apresenta todas as equações de Constantinou e Gani para o cálculo das propriedades de um composto por contribuições de grupo.

Tabela 01 – Equações de Constantinou e Gani (1994)

PROPRIIDADE	EQUAÇÃO
$T_{fp}$	$T_{fp} = 102.425 \ln \left[ \sum_k N_k(tfp1k) + W \sum_j M_j(tfp2j) \right]$
$T_b$	$T_b = 204.359 \ln \left[ \sum_k N_k(tb1k) + W \sum_j M_j(tb2j) \right]$
$T_c$	$T_c = 181.128 \ln \left[ \sum_k N_k(tc1k) + W \sum_j M_j(tc2j) \right]$
$P_c$	$P_c = \left[ \sum_k N_k(pc1k) + W \sum_j M_j(pc2j) + 0.10022 \right]^{-2} + 1.3705$
$V_c$	$V_c = -0.00435 + \left[ \sum_k N_k(vc1k) + W \sum_j M_j(vc2j) \right]$
$\omega$	$\omega = 0.4085 \left\{ \ln \left[ \sum_k N_k(w1k) + W \sum_j M_j(w2j) + 1.1507 \right] \right\}^{(1/0.5050)}$
$\Delta G_f^\circ$	$\Delta G_f^\circ = -14.83 + \left[ \sum_k N_k(gf1k) + W \sum_j M_j(gf2j) \right]$
$\Delta H_f^\circ$	$\Delta H_f^\circ = 10.835 + \left[ \sum_k N_k(hf1k) + W \sum_j M_j(hf2j) \right]$
$\Delta H_{v298}$	$\Delta H_{v298} = 6.829 + \left[ \sum_k N_k(hv1k) + W \sum_j M_j(hv2j) \right]$
$V_{liq(298)}$	$V_{liq} = -0.00435 + \left[ \sum_k N_k(v_{liq}1k) + W \sum_j M_j(v_{liq}2j) \right]$
$C_p^\circ$	$C_p^\circ = \left[ \sum_k N_k(CpA1k) + W \sum_j M_j(CpA2j) - 19.7779 \right]$ $+ \left[ \sum_k N_k(CpB1k) + W \sum_j M_j(CpB2j) + 22.5981 \right] \theta$ $+ \left[ \sum_k N_k(CpC1k) + W \sum_j M_j(CpC2j) - 10.7983 \right] \theta^2$

Fonte: Constantinou e Gani (1994)

Os valores das contribuições individuais de cada grupo estão disponíveis no Anexo 2 deste trabalho.

### 3 METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho fez-se uma pesquisa descritiva relacionando os temas de produção de biodiesel, termodinâmica e simulação de processos e analisando os principais resultados obtidos pelos diversos autores que estudaram estes temas.

Para a resolução do problema proposto, utilizou-se o modelo de Constantinou e Gani (1994) para o cálculo das seguintes propriedades: temperatura de ebulição, temperatura de fusão, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico, e fator acêntrico. Para os cálculos, criou-se uma planilha no Excel<sup>®</sup> para a resolução das fórmulas propostas pelo método.

Implementou-se o modelo UNIFAC para o cálculo dos coeficientes de atividade na linguagem de programação Visual Basic<sup>®</sup> utilizando o software de programação Visual Studio<sup>®</sup> da Microsoft.

No cálculo da constante de equilíbrio utilizou-se o método van't Hoof implementado na mesma linguagem de programação que o modelo UNIFAC.

Em seguida, fez-se a compilação de todos os métodos implementados e estruturou-se um simulador denominado BIOLAB 1.0.

Para a validação do programa, utilizaram-se os dados de temperatura crítica e temperatura de ebulição; obtidos por França (2008) em seu trabalho sobre o equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo o biodiesel de mamona.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado deste trabalho foi a criação do programa BIOLAB 1.0, que foi desenvolvido utilizando a linguagem de programação Visual Basic<sup>®</sup> usando a interface de programação Visual Studio 2008<sup>®</sup>, para a determinação das propriedades termodinâmicas do biodiesel de mamona e do equilíbrio de fases do mesmo com a glicerina e o álcool etílico.

O programa está dividido em três partes. Na primeira parte, o programa apresenta um panorama das propriedades termodinâmicas do biodiesel de mamona. Na segunda parte, o programa calcula os coeficientes de atividade dos componentes presentes na mistura ternária. Na terceira etapa, o BIOLAB 1.0 calcula a constante de equilíbrio do sistema ternário.

A Figura 7 apresenta a tela inicial do programa BIOLAB 1.0, na qual se identifica os ícones de inicialização de cada uma das partes que compõem o programa – Propriedades do Biodiesel; Coeficiente de Atividade e Constante de Equilíbrio.

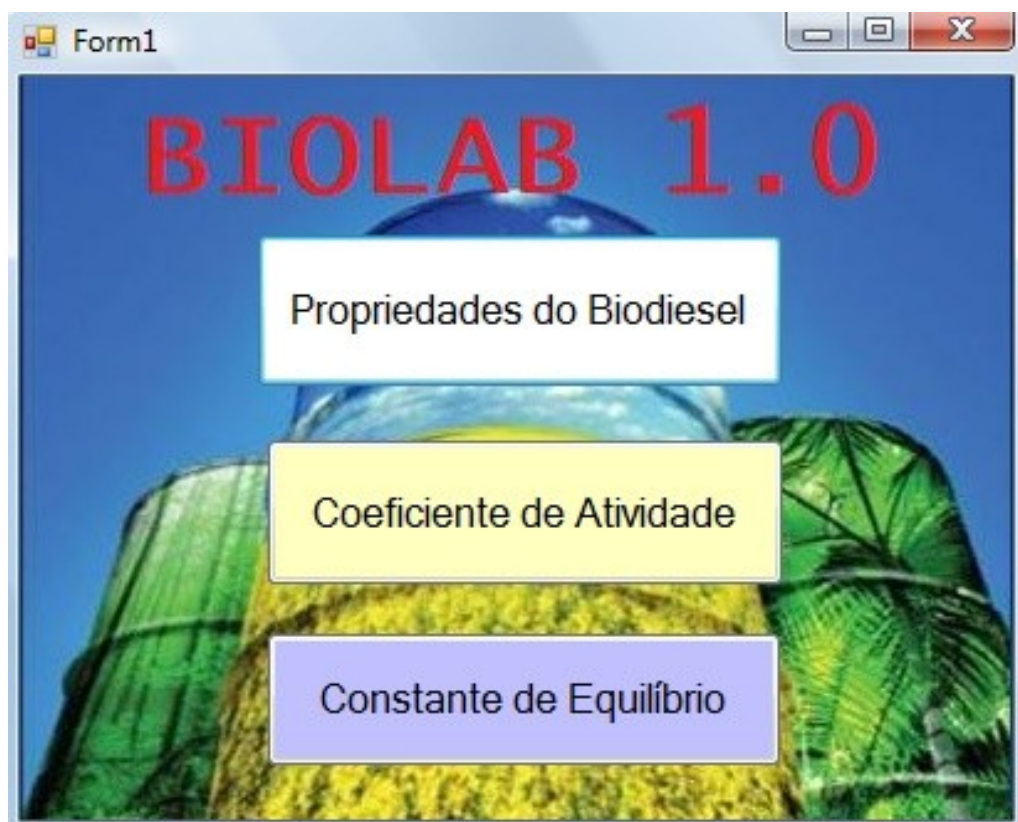


Figura 7 – Tela inicial do programa BIOLAB 1.0

Para os cálculos referentes à primeira parte do programa, utilizou-se o método de Constatinou e Gani (1994) de contribuições de grupos para a determinação das propriedades do biodiesel de mamona.

Como o biodiesel é uma mistura de ésteres, para os fins de determinação das propriedades, utilizou-se como fórmula molecular a fórmula do éster ricinoleato de etila ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ) que representa cerca de 90% dos ésteres presentes no biodiesel de mamona.

A Tabela 2 apresenta os resultados para o cálculo das propriedades termodinâmicas do biodiesel de mamona utilizando o método de Constatinou e Gani (1994). A planilha de cálculos elaborada para calcular o fator acêntrico, a temperatura de fusão, temperatura de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico está disponível no Anexo 3 deste trabalho.

Tabela 2 – Propriedades termodinâmicas do biodiesel de mamona

Tm (K)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (m <sup>3</sup> /kmol)	Hv (kJ/kmol)	w
47,11	52,65	18,95	3,002	1,0634	49,111	1,4666

Sendo: Tm representa a temperatura de fusão, Tb representa a temperatura de ebulição, Tc a temperatura crítica, Pc a pressão crítica, Vc o volume crítico, Hv a entalpia de formação e w representa o fator acêntrico.

Os dados de temperatura de fusão, ebulição e crítica estão em Kelvins, o dado de pressão crítica está na unidade bar, volume crítico na unidade m<sup>3</sup>/kmol e a entalpia de formação em kJ/mol.

Estas propriedades calculadas são estimativas das propriedades reais e um estudo mais específico sobre a composição de ésteres do biodiesel e a aquisição de dados experimentais, quando possível, são necessários para ajustar uma significância deste método.

França (2008) determinou valores de temperatura crítica e temperatura de ebulição. A Tabela 3 mostra a comparação entre os valores encontrados neste trabalho com os valores encontrados por França (2008) para as variáveis temperaturas crítica e de ebulição e os erros relativos dos mesmos.

Tabela 3 – Comparação entre os resultados e os dados de França (2008)

Temperaturas	Dados obtidos	França 2008	Desvio	Erro (%)
Temperatura Crítica (K)	818,95	61,25	7,7	7,58
Temperatura de Ebulição (K)	652,65	24,37	8,28	4,53

A partir dos resultados da Tabela 3 pode-se inferir que o método de Constatinou e Gani (1994) para o cálculo das propriedades termodinâmicas de compostos puros é eficiente, visto que desvios de 8% da idealidade são aceitáveis em métodos de contribuição de grupos. Outro motivo para o desvio dos valores obtidos foi a simplificação da composição do biodiesel, que é uma mistura de ésteres, e neste trabalho foi representado pelo éster ricinoleato de etila.

Na segunda parte do programa BIOLAB 1.0, cálculo dos coeficientes de atividade, utilizou-se o modelo UNIFAC de contribuições de grupos. O modelo UNIFAC foi implementado como uma sub-rotina de cálculo na linguagem de programação Visual Basic<sup>®</sup> utilizando a interface de programação Visual Studio 2008<sup>®</sup>, ambos da empresa Microsoft.

A sub-rotina para o cálculo dos coeficientes de atividades foi subdividida em duas etapas. Na primeira etapa foi calculada a parte combinatória e na segunda etapa calculou-se a parte residual. A sub-rotina para o cálculo do coeficiente de atividade está apresentada no Anexo 4 deste trabalho.

O procedimento de cálculo dos coeficientes de atividades utilizando o programa necessita da entrada dos dados de composição de fases e de temperatura do sistema. A temperatura deve ser fornecida na escala Kelvin. A Figura 8 representa a tela de entrada de dados da composição de um dos componentes e a Figura 9 representa a tela de entrada de dados da temperatura.



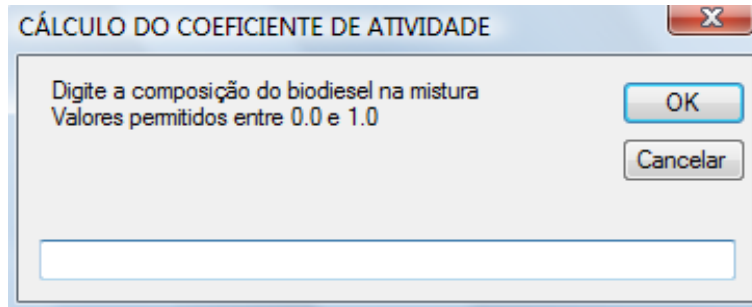


Figura 8 – Entrada de dados de composição

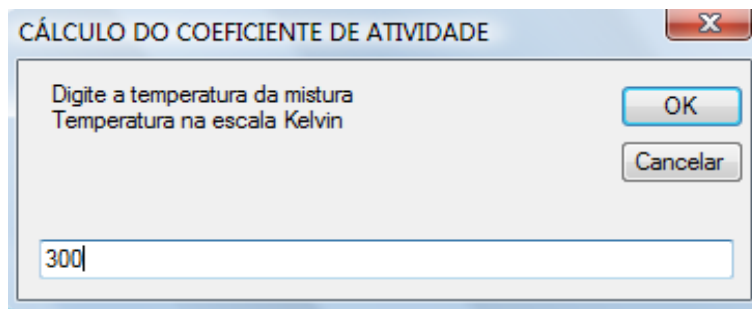


Figura 9 – Entrada de dados de temperatura

Os resultados dos coeficientes de atividade são exibidos na tela do computador por uma janela que está representada, como exemplo, na Figura 10.

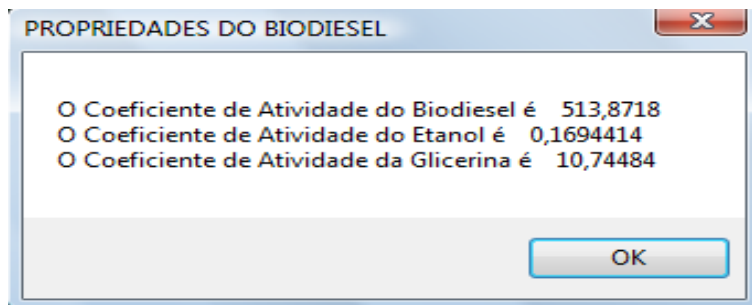


Figura 10 – Saída dos resultados de coeficientes de atividade

A parte 3 do programa calcula a constante de equilíbrio do sistema; para este cálculo, é necessária a entrada da temperatura do sistema. O cálculo está baseado na equação de van't Hoff para o cálculo de constantes de equilíbrio em temperaturas diferentes da temperatura ambiente.

A equação de van't Hoff está representada pela equação 22.

$$\ln \frac{K}{K_{298}} = - \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{298}} \right) \quad (22)$$

A tela de entrada de dados está representada na Figura 11 e a tela de saída de dados está apresentada na Figura 12.

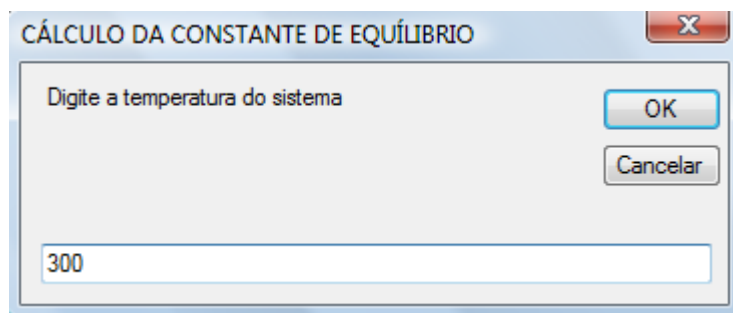


Figura 11 – Entrada de dados para constante de equilíbrio

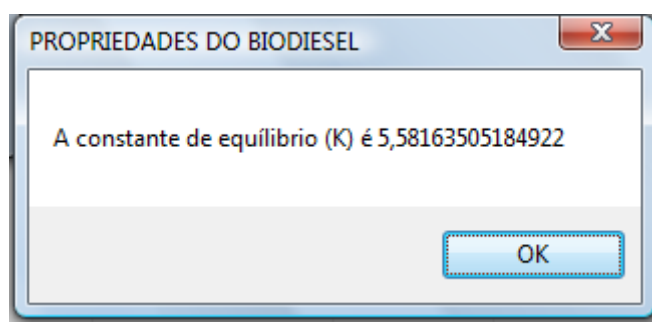


Figura 12 – Saída de resultados da constante de equilíbrio

Observa-se, nesta figura, que o uso de muitas casas decimais se torna necessário pela pequena variação da constante de equilíbrio com a temperatura. Porém esta pequena variação é responsável por uma grande diferença na produção do bicomcombustível.

Com a determinação destas propriedades pode-se orientar a escolha de processos de separação e de purificação adequados, utilizando regras heurísticas, assim como o entendimento do comportamento da mistura com a variação da temperatura do sistema.

## 5 CONCLUSÃO

Os avanços tecnológicos permitiram a solução numérica de diversos problemas de engenharia. No entanto, torna-se pertinente ressaltar que a simulação termodinâmica é um estudo abrangente e muito útil no entendimento dos processos produtivos de origem química. Neste trabalho, a construção de um simulador para os cálculos das propriedades relacionadas ao equilíbrio de fases resultantes da reação de transesterificação para produção do biodiesel foi realizada com sucesso.

O uso do modelo de contribuição de grupos proposto por Constatinou e Gani (1994) apresentou um erro absoluto de 7% devido às simplificações necessárias para o cálculo em nível não-experimental. O uso do modelo UNIFAC calculou de forma satisfatória o coeficiente de atividade das fases presentes na mistura estudada.

Desta forma, os objetivos do presente trabalho foram alcançados com o desenvolvimento do programa BIOLAB 1.0, que estimou, de forma satisfatória, tanto as propriedades termodinâmicas do Biodiesel de Mamona, quanto às propriedades do equilíbrio de fases resultantes da reação de transesterificação básica, em rota etílica, para a produção do mesmo.

## REFERÊNCIAS

- BACKER, H. **Introduction To Alloy Phase Diagrams**. In: ASM Handbook. Warriendale: ASM International, 1991.
- ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. **Termodinamics: In Engineering Approach S**. ED. São Paulo: McGraw-hill, 2005
- CONSTANTINOU, L. GANI, R. **New Group Contriuition Method for Estimating Proprerties of Pure Compounds**. AIChE Journal, vol. 40, nº 10, 1994
- COSTA NETO, Pedro R. , et al . **Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. Química Nova, São Paulo, Vol. 23 , n . 4 , pp. 531-537, 2000
- FRANÇA, B. B. **Equilíbrio líquido - líquido de sistemas contendo biodiesel de mamona + glicerina + álcool**. UFRJ. Rio de Janeiro, 2008
- KRAWCZYK, T. **BIODIESEL - Alternative Fuel Maks Inroads but Hurdle Remin**. Inform 7, 1996.
- LEE, K.; FOGLIA, T. A.; CHANG K. **Product ion of Alkyl Ester as Biodiese l from Fractionated Lard and Restaurant Grease**, Journal of the Society, V o l. 79 , n . 2 , p p . 191 - 195. American Oil Chemists' 2002.
- LIMA, P. C. R. **BIODIESEL: Um novo Combustível para o Brasil**. Consultoria Legislativa. 2005.  
Disponível em <http://www2.camara.gov.br/publicacoes/estnottec/tema16>
- MICHELSEN, M.L. **Fluid Phase Equilibria**, Vol. 9, 1982.
- NASCIMENTO, Y. C. **Determinação dos dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas álcool + ester encontrados no processamento de biodiesel**. UFRN, NATAL 2005.
- PARENTE, E. J. S. **BIODIESEL: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**, 1ªed. UNIGRÁFICA. Fortaleza, 2003.
- PENTEADO, R. A. N. *et al*, **BIODIESEL – Uma Sinopse das Conjunturas Brasileira E Mundial**. UFPR, Curitiba, 2007.
- ROSA, Giovanni. **Estudo Termodinâmico das Fases Resultantes da Nitretação e Nitrocarburação De Ligas Ferrosas**, UFRS, Porto Alegre, 2007.
- SANTANA, G. C. **Simulação e Analise de Custos na Produção de Biodiesel a partir de Óleos Vegetais**. UNICAMP. CAMPINAS, 2008
- SANTOS, G. R. **UNIFAC: Um Novo Modelo UNIFAC Para A Predição Do Equilíbrio**

**Líquido-Líquido.** UNICAMP, CAMPINAS, 2005

SCHIMIDT, F. **Introdução às Ciências Térmicas.** Ed. Edgard Blücher, Rio de Janeiro, 2001.

SHAY, E.G., **Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities,** Biomass and Bioenergy, v. 4, n. 4, 1993.

SMITH J. M.; NESS H.C. VAN; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química,** 5. ed. LTC. 2000.

STOLEN, S.; GRANDE, T.; ALLAN, N. L. **Chemical Thermodynamics of Materials Macroscopic and Microscopic Aspects.** Chichester: John Wiley & Sons, LTD, 2004

SUAREZ, Paulo A. Z. *et al*, **Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise Oleoquímica.** Química Nova, vol. 30, nº3. São Paulo, Maio/Junho 2007.

WINTERBONE, D. E. **Advanced Thermodynamics for engineers.** Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.

WUST, Elisiane, **Estudo da Viabilidade Técnico-Científica da Produção de Biodiesel a partir de Resíduos Gordurosos.** FURB, Porto Alegre, 2004

WYLEN, G. J. Van. **Fundamentos da Termodinâmica.** Ed. Edgard Blücher, Rio de Janeiro, 2003.