



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

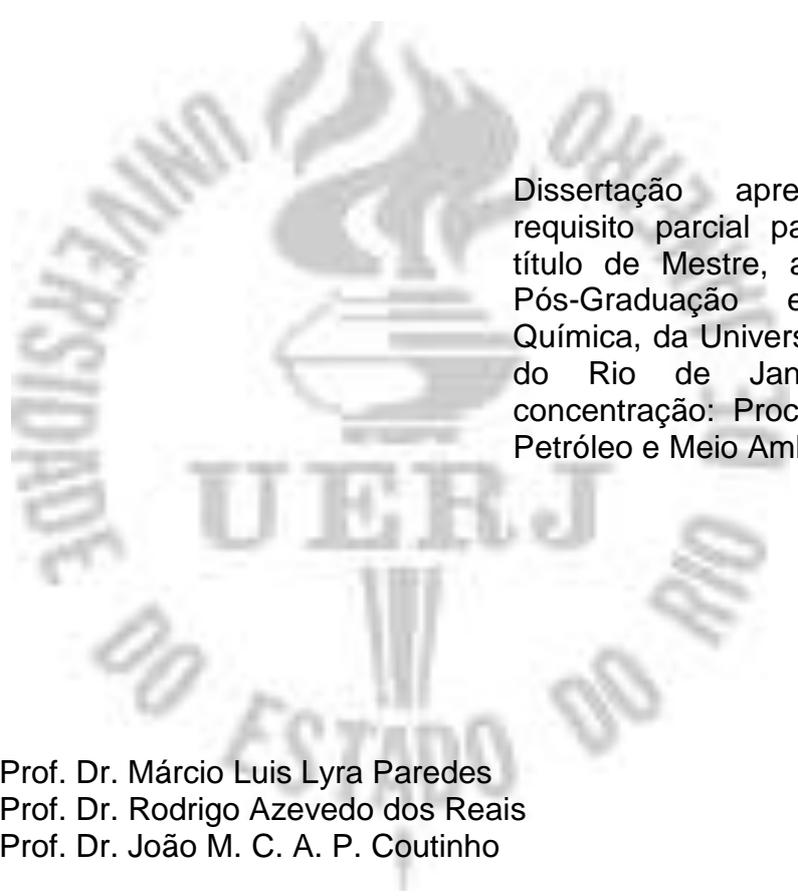
Deivisson Lopes Cunha

**Medição experimental e previsão de velocidade do som de
componentes de biocombustíveis**

Rio de Janeiro
2013

Deivisson Lopes Cunha

Medição experimental e previsão de velocidade do som de componentes de biocombustíveis



Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes
Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reais
Orientador: Prof. Dr. João M. C. A. P. Coutinho

Rio de Janeiro
2013

Deivisson Lopes Cunha

Medição experimental e previsão de velocidade do som de componentes de biocombustíveis

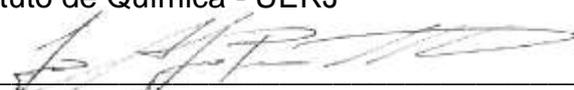
Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 15 de março de 2013

Banca Examinadora:

Dr. Márcio Luis Lyra Paredes (Orientador)
Instituto de Química - UERJ

Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis (Orientador)
Instituto de Química - UERJ


Dr. João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho (Orientador)
Universidade de Aveiro, Portugal

Dr. Alexandre Rodrigues Torres
Faculdade de Tecnologia – UERJ

Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima
Instituto de Química - UERJ

Dr. Frederico Wanderley Tavares
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro
2013

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, meu irmão, minha namorada e
minha sobrinha pelo exemplo de amor e fé.

AGRADECIMENTOS

A Deus por mais esta oportunidade em minha vida e por sempre estar ao meu lado;

Aos meus familiares, em especial aos meus pais, meu irmão, minha sobrinha Isabella e meus avós, pelo apoio, dedicação, oração e compreensão;

A minha namorada Raquel por sempre estar ao meu lado, compartilhando momentos difíceis e felizes, sempre me apoiando e ajudando.

Ao professor Márcio Paredes pela sabedoria, amizade, paciência, aprendizado, compreensão e orientação concedidas;

Ao professor João Coutinho pela parceria, orientação, sabedoria e fornecimento dos ésteres metílicos;

Ao professor Rodrigo Reis pela sabedoria, experiência e orientação concedidas;

Agradecimento especial ao Marco Antonio secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UERJ pela amizade, ajuda e por ser um “paizão” nessa nova experiência em minha vida na cidade do Rio de Janeiro;

Aos colegas da pós-graduação e a Denise pelo apoio, carinho e amizade.

Aos meus amigos da república, pelo apoio, incentivo e por proporcionarem momentos de lazer, música e descontração.

A FAPERJ pelo apoio financeiro concedido.

RESUMO

CUNHA, Deivisson Lopes. *Medição experimental e previsão de velocidade do som de componentes de biocombustíveis*, Brasil. 2013, 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

A velocidade do som é uma propriedade que vem sendo cada vez mais utilizada em diferentes áreas tecnológicas. Além disso, a velocidade do som é uma propriedade termodinâmica que está associada a outras propriedades do meio como a compressibilidade isentrópica e isotérmica, entre outras. Neste contexto, muitos estudos foram realizados a fim de obter modelos precisos que possam representar fielmente a velocidade do som, sendo observados desvios absolutos médios entre 0,13 e 24,8%.

Neste trabalho, um banco de dados de velocidade do som e massa específica à pressão atmosférica de n-alcenos, alcanos ramificados, n-alcenos, aromáticos, alcoóis, éteres e ésteres, foram compilados da literatura aberta. Utilizando estes dados e baseando-se no modelo de Wada por contribuição de grupo recentemente proposto, foi desenvolvido um novo modelo por contribuição atômica para prever a velocidade do som de todas as famílias dos compostos investigados neste trabalho. É mostrado que o modelo proposto é capaz de prever a velocidade do som para os compostos destas famílias com desvios próximos da incerteza experimental calculada a partir de diferentes dados da literatura. Este trabalho também discute o efeito da ramificação das cadeias na constante Wada, ressaltando a importância de novas medições para este tipo de compostos. Além disso, observou-se que a literatura necessita de mais dados experimentais de velocidade do som, à pressão atmosférica e diferentes temperaturas para substâncias puras presentes em biodiesel e bio-óleo de pirólise rápida. Neste contexto, o presente trabalho fornece novos dados experimentais de velocidade do som e massa específica de cinco ésteres metílicos de ácidos graxos, também conhecidos como FAME's, (caprilato de metila, caprato de metila, palmitato de metila, estearato de metila e linoleato de metila), e sete componentes puros presentes em bio-óleo de pirólise à pressão atmosférica, de vários fenóis (fenol, o-, m- e p-cresol), dois éteres fenólicos (2-metoxifenol e eugenol) e um éster fenólico (salicilato de metila), a temperaturas de (288,15-343,15) K. O modelo preditivo de Wada atômico foi utilizado para calcular a velocidade do som dos FAME's estudados neste trabalho, e os desvios foram comparados com o modelo de Wada por contribuição de grupo. O modelo atômico de Wada foi utilizado para prever a velocidade do som dos componentes puros presentes no bio-óleo de pirólise rápida experimentalmente estudados nesta dissertação. Além disso, os dados de massa específica e velocidade de som foram correlacionados com o modelo de Prigogine-Flory-Patterson (PFP). As propriedades foram bem representadas pelo modelo PFP, no entanto, para a velocidade do som o modelo apresenta desvios sistemáticos na dependência com a temperatura. O desempenho do modelo preditivo de Wada atômico foi considerado satisfatório, devido os desvios observados serem compatíveis ou até menores do que os desvios típicos obtidos na literatura com outros modelos correlativos para o cálculo da velocidade do som de outras substâncias.

Palavras-chave: Velocidade do som. Massa específica. Modelo de Wada. Modelo PFP. Modelo Preditivo. FAME's. Componentes de bio-óleo de pirólise rápida.

ABSTRACT

Speed of sound is a property that is being increasingly used in different technological areas. Furthermore, the speed of sound is a thermodynamic property which is associated with other properties of the medium, such as isentropic and isothermal compressibility, among others. In this context, many studies were carried out to obtain accurate models that can faithfully represent the speed of sound, with average absolute deviations between 0.13 and 24.8%. In this work a database of speed of sound and density at atmospheric pressure for n-alkanes, branched alkanes, n-alkenes, aromatics, alcohols, ethers and esters were collected from the open literature. Using these data a Wada group contribution model recently proposed was used as basis for the development of a new atomic contribution model to predict speed of sound for all families of compounds investigated in this work. It is shown that the proposed model is able to predict the speed of sound for compounds of these families with deviations close to the experimental reproducibility. This work also discusses the effect of branching on the Wada's constant, pointing out the importance of new measurements for this type of compounds. It was also observed that the literature needs more experimental data of speed of sound at atmospheric pressure and different temperature for pure compounds present in biodiesel and fast pyrolysis bio-oil. In this context, this work provides new experimental data of speed of sound and density for five Fatty Acid Methyl Esters, also know FAME's, (Methyl Caprylate, Methyl Caprate, Methyl Palmitate, Methyl Stearate and Methyl Linoleate), and seven pure components of pyrolysis bio-oil at atmospheric pressure for several phenols (phenol, *o*-, *m*- and *p*-cresol), two phenolic ethers (2-methoxyphenol and eugenol) and one phenolic ester (methyl salicylate) at temperatures ranging from (288.15 to 343.15) K. The predictive atomic Wada model was used to calculate speed of sound of FAME's studied in this work, and the deviations were compared with group contribution Wada model. An extension of atomic Wada model was used to predict the speed of sound of pure compounds of fast pyrolysis bio-oil experimentally studied in this thesis. Furthermore, data of densities and speed of sound are correlated with the Prigogine-Flory-Patterson (PFP) model. The properties are well described by the PFP model, however the model presents a systematical deviation on the temperature dependency of the speed of sound. The performance of the predictive atomic Wada model was very satisfactory because its deviations are comparable to, or better than, those obtained in the literature with other models.

Keywords: Speed of sound. Density. Wada model. PFP model. Predictive Model. FAME's. Fast pyrolysis bio-oil compounds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da reação de transesterificação.	19
Figura 2: Aplicações do bio-óleo de pirólise rápida, adaptado de Almeida, (2008).	22
Figura 3: Constante de Wada em função do peso molecular para n-alcanos e ésteres. Extraído de Daridon et al. (2013).	26
Figura 4: Constante de Wada em função da temperatura para alguns FAME's. Extraído de Daridon et al. (2013).	27
Figura 5: Densímetro Anton Paar DSA 5000.	32
Figura 6: Procedimento de amostragem do líquido no frasco de vidro.	33
Figura 7: Procedimento de injeção de amostragem do densímetro Anton Paar DSA 5000.	34
Figura 8: Novo procedimento de amostragem do líquido no frasco de vidro.	35
Figura 9: Novo procedimento de análise do densímetro Anton Paar DSA 5000 com os tampões de vedação.	35
Figura 10: Desvios relativos entre as medições de massa específica analisadas neste trabalho e as observadas na literatura. As linhas pontilhadas delimitam o intervalo de confiança para os dados experimentais.	51
Figura 11: Desvios relativos entre as medições de velocidade do som analisadas neste trabalho e as observadas na literatura. . As linhas pontilhadas delimitam o intervalo de confiança para os dados experimentais.	51
Figura 12: Velocidades do som experimental e calculadas para Fenol.	56
Figura 13: Velocidades do som experimental e calculadas para o-cresol.	56
Figura 14: Velocidades do som experimental e calculadas para m-cresol.	57
Figura 15: Velocidades do som experimental e calculadas para p-cresol.	57
Figura 16: Velocidades do som experimental e calculadas para 2-metoxifenol.	58

Figura 17: Velocidades do som experimental e calculadas para Eugenol.....58

Figura 18: Velocidades do som experimental e calculadas para Salicilato de metila.59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de processo de pirólise, condições de processo e rendimentos.	21
Tabela 2: Revisão de alguns modelos utilizados para o cálculo da velocidade do som.....	25
Tabela 3: Valores das contribuições de grupo.....	28
Tabela 4: Dados de velocidade do som de FAME's a pressão atmosférica observados na literatura.....	28
Tabela 5: Dados de velocidade do som para alguns componentes puros presentes em quantidades consideráveis no bio-óleo de pirólise rápida a pressão atmosférica observados na literatura.....	29
Tabela 6: Faixa de temperatura para as medições de massa específica e velocidade do som para substâncias puras presentes no biodiesel.	36
Tabela 7: Faixa de temperatura para as medições de massa específica e velocidade do som para substâncias puras presentes no bio-óleo de pirólise rápida.	36
Tabela 8: Dados experimentais compilados na literatura utilizados no desenvolvimento do modelo proposto nesta dissertação e no modelo proposto por Daridon et al. (2013).....	40
Tabela 9: Incerteza tipo R_L observadas.....	45
Tabela 10: Átomos utilizados para cada classe estudada.	47
Tabela 11: Desvio quadrático médio e desvio absoluto, comparando o modelo atômico e o modelo por contribuição de grupo.....	48
Tabela 12: Desvio quadrático médio para predição da velocidade do som comparando o modelo por contribuição atômica e por contribuição de grupos.	52
Tabela 13: Desvios quadráticos médios e os absolutos para o cálculo da velocidade do som entre o modelo de PFP e o modelo de Wada atômico.	59

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
1.1 Biodiesel	19
1.2 Bio-óleo	20
1.3 Velocidade do Som	23
1.3.1 Velocidade do som para componentes puros presentes em biodiesel	28
1.3.2 Velocidade do som para componentes puros presentes em bio-óleo de pirólise rápida.	29
2 MATERIAIS E MÉTODOS	31
2.1 Materiais	31
2.2 Equipamentos	31
2.2.1 Calibração.....	32
2.2.2 Modificação do procedimento	33
2.3 Metodologia experimental	34
2.4 Cálculo da incerteza	36
2.4.1 Incerteza tipo R_E	38
2.4.2 Incerteza tipo R_L	38
2.5 Análise do modelo por contribuição de grupo proposto por Daridon et al. (2013) .	38
2.6 Metodologia para modelagem	39
2.6.1 Modelo Preditivo	39

2.6.2	Avaliação do modelo preditivo.....	42
2.6.3	Modelagem com equação de estado	42
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
3.1	Desenvolvimento do modelo de Wada por contribuição atômica preditivo para o cálculo da velocidade do som.	45
3.2	Medições de componentes puros presentes em biodiesel e avaliação do modelo por contribuição atômica na predição da velocidade do som.	50
3.3	Medições de massa específica e velocidade do som para componentes puros presentes em bio-óleo de pirólise rápida e avaliação do modelo atômico na predição da velocidade do som.	54
3.4	Avaliação do modelo PFP na correlação dos dados de massa específica e velocidade do som para componentes puros de bio-óleo de pirólise rápida.	55
4	CONCLUSÕES	61
5	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	63
	REFERÊNCIAS	64
	APÊNDICE A	70
	APÊNDICE B	81
	APÊNDICE C	114
	APÊNDICE D	130
	APÊNDICE E	144

INTRODUÇÃO

Com a crise do petróleo, na década de 70, os biocombustíveis começaram a se destacar nas áreas de ciência e tecnologia, emergindo como uma alternativa aos combustíveis fósseis e, além disso, contribuindo para a redução do aquecimento global, minimizando a geração de gases de efeito estufa e aqueles prejudiciais à camada de ozônio (MOHAN et al., 2006 e NAIK et al., 2010).

Biocombustíveis são definidos como combustíveis produzidos a partir de fontes biológicas (biomassa) e/ou renováveis. Esses combustíveis podem ser divididos em gerações. A primeira geração é produzida a partir de matérias-primas com elevado grau de amido, tais como: beterraba, cana-de-açúcar e batata; ou óleo, tais como: óleo de soja, óleo de milho, mamona, entre outros. Nesta classe, destacam-se produtos como etanol e o biodiesel. A segunda geração é obtida a partir de resíduos agroindústrias que são ricos em material lignocelulósico e como produto podemos citar alguns alcoóis de segunda geração e também o bio-óleo de pirólise rápida.

O biodiesel e o bio-óleo de pirólise rápida vêm recebendo destaque em diversos estudos recentes realizados na literatura. O primeiro biocombustível apresenta uma mistura de ésteres saturados e insaturados dependendo da matéria-prima utilizada para sua produção. Entretanto, o bio-óleo de pirólise rápida apresenta uma mistura complexa de componentes oxigenados em sua composição.

A crescente demanda por misturas de combustíveis provenientes do petróleo convencional com biocombustíveis conduz a uma alteração da natureza química da mistura final. Diversas propriedades termofísicas são requeridas no projeto de equipamentos que compõem o processo produtivo dos combustíveis e na simulação do desempenho de motores, como massa específica, viscosidade e velocidade do som, no projeto de tubulações (FREITAS et al., 2013; PAREDES et al., 2011).

Dentre tais propriedades termofísicas, cabe destacar a velocidade do som e a compressibilidade isentrópica que geram importantes impactos sobre o processo de injeção nos motores a diesel (Tat e Van Gerpen, 2003). A compressibilidade isentrópica é uma medida de compressibilidade de um fluido sob pressão - que afeta a quantidade de aumento de pressão que irá ocorrer a partir do impulso da bomba de combustível. A velocidade do som no combustível afeta o tempo necessário para que o combustível alcance o injetor. Por exemplo, em comparação com o diesel derivado de petróleo, o biodiesel é menos compressível e

geralmente possui maior velocidade do som. Ambos os fatores contribuem para um avanço no tempo de injeção de combustível. Esse avanço no tempo da injeção pode levar ao início precoce da combustão, o que aumenta o pico de temperatura do cilindro, aumentando, desse modo, a formação de NO_x (HOEKMAN E ROBBINS, 2012).

Além disso, a velocidade do som é uma propriedade termodinâmica que possui aplicação em várias áreas industriais e quando é utilizada em conjunto com outras propriedades, permite a derivação de uma vasta gama de propriedades termofísicas, incluindo compressibilidade isentrópica e isotérmica, coeficiente de expansão térmica, entre outras (GARDAS E COUTINHO, 2008). A obtenção de propriedades termofísicas é uma importante ferramenta para resolução de problemas de engenharia química (MALEK et al., 2012).

Contudo, a literatura apresenta poucos dados de velocidade do som para componentes puros presentes em biodiesel e bio-óleo de pirólise rápida. No entanto, muitos estudos vêm sendo realizados a fim de obter modelos precisos que possam representar bem a velocidade do som, como: equações de estado, SAFT-VR MIE e SAFT SW-VR (LAFITTE et al. 2006, 2007), SAFT, PC-SAFT e CPA (VILLIERS et al, 2013); modelos correlativos, princípio dos estados correspondentes (QUEIMADA et al., 2006), relação entre propriedades físico-químicas (FREITAS et al. 2012) e preditivos, modelo de Wada por contribuição de grupos (DARIDON et al., 2013).

Em vista disso, os objetivos gerais desta dissertação são: (i) determinação experimental de massa específica e velocidade do som de componentes puros presentes em biocombustíveis, tais como: biodiesel e bio-óleo de pirólise rápida (ii) propor e avaliar modelos para o cálculo da velocidade do som para família de compostos orgânicos e orgânicos oxigenados.

Os objetivos específicos compreendem:

- Medições de massa específica e velocidade do som a pressão atmosférica e em diferentes temperaturas de:
 - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos, denominados FAME (Fatty Acid Methyl Ester), saturados e insaturados;
 - compostos fenólicos, éteres fenólicos e éster fenólico.
- Proposição de um modelo atômico para predição da velocidade do som para n-alcanos, alcanos ramificados, n-alcenos, aromáticos, alcoóis, éteres, ésteres e os compostos puros analisados experimentalmente neste trabalho.

- Avaliação do modelo de Prigogine-Flory-Patterson (PFP) na correlação dos dados de massa específica e velocidade do som dos componentes puros presentes em bio-óleo de pirólise rápida.

O presente trabalho está estruturado da seguinte forma:

No capítulo 1 é apresentada a revisão bibliográfica, cujo foco é fornecer informações atualizadas sobre biodiesel e bio-óleo de pirólise rápida. Após apresentação de uma breve revisão dos biocombustíveis, é contextualizada a velocidade do som, destacando alguns trabalhos disponíveis na literatura para o seu cálculo e levantando os dados disponíveis à pressão atmosférica para os componentes puros presentes nesses biocombustíveis.

No Capítulo 2, estão descritos os materiais, equipamentos, a metodologia experimental e a empregada na modelagem da velocidade do som.

O Capítulo 3 destina-se aos resultados e suas respectivas análises e discussões, que seguem a seguinte ordem:

- resultados obtidos com o modelo preditivo proposto;
- resultados das medições de massa específica e velocidade do som para os componentes puros presentes em biodiesel e a comparação dos dados experimentais obtidos nesta etapa com os valores calculados pelo modelo proposto neste trabalho e o modelo preditivo proposto por Daridon et al., (2013).
- resultados das medições de massa específica e velocidade do som para os componentes puros presentes em bio-óleo de pirólise rápida, avaliação do modelo preditivo proposto neste trabalho para o cálculo da velocidade do som para estes compostos estudados, e ainda, a correlação da massa específica e velocidade do som usando uma equação de estado.

As conclusões e sugestões para trabalhos futuros estão expostas no Capítulo 4 e 5, respectivamente, e logo em seguida são apresentadas as referências bibliográficas consultadas na elaboração desta dissertação.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível de primeira geração, que é principalmente produzido a partir de uma transesterificação com álcool de óleos extraídos de vegetais ou de gorduras animais, e pode ser definido como uma mistura de mono-alkil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (KNOTHE, 2010).

O processo de transesterificação é considerado por muitos autores como o melhor método para obtenção do biodiesel, devido ao seu baixo custo, simplicidade e por seu produto possuir propriedades físico-químicas semelhantes às do diesel de petróleo, podendo ser utilizado em misturas com este combustível, exigindo pouca ou nenhuma alteração do motor (ATABANI et al. 2012; ATADASHI et al. 2011; KNOTHE, 2006).

A transesterificação é um termo utilizado para descrever uma série de reações químicas orgânicas entre os triglicerídeos provenientes do óleo cru e um álcool na presença de um catalisador. Como resultado obtém-se uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol, em que o primeiro é o biodiesel e o segundo é o subproduto da reação. O esquema da reação do processo supracitado é apresentado na Figura 1, em que os triglicerídeos reagindo com álcool de tamanho de cadeia carbônica R e em presença de catalisador são convertidos em ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e em glicerol.



Figura 1: Esquema da reação de transesterificação.

Metanol e etanol são os dois tipos de álcool mais utilizados na reação de transesterificação principalmente devido ao custo destes insumos. Contudo, entre esses dois alcoóis o de maior utilização é o metanol, por apresentar maior conversão de óleo-biodiesel, menor geração de subproduto, menor quantidade utilizada na reação, menor custo e menor tempo de reação (CORTEZ et al., 2008). Quando é utilizado metanol no processo de produção do biodiesel é obtida uma mistura de compostos de ésteres metílicos de ácidos graxos

denominados FAME, enquanto que os ésteres etílicos de ácidos graxos denominados FAEE são obtidos com a utilização de etanol.

A composição química do biodiesel, basicamente é dependente do tipo de matéria-prima utilizada no processo. Entretanto existem vários tipos de oleaginosas que podem ser utilizadas na produção desse biocombustível, como: soja, palma, dendê, canola, mamona, entre outras, sendo que, segundo Cortez et al. (2008), a soja aparece como a maior contribuição para a produção do biodiesel.

Analisando diversos trabalhos na literatura, pode-se observar uma faixa de ácidos graxos de cadeia carbônica entre 8 e 24, incluindo cadeias saturadas e insaturadas. Além disso, Hoekman e Robbins (2012) destacam que os componentes mais comuns encontrados na mistura são: ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0), ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2) e ácido linolênico (C18:3), sendo que o número após os dois pontos representa a quantidade de insaturações presentes na cadeia. Esse autor destaca ainda, que utilizando como matéria-prima coco, palma e sebo são obtidos ésteres de ácidos graxos saturados em níveis elevados, contudo utilizando milho, colza, açafraão, girassol e soja são obtidos quantidades mais acentuadas de ésteres insaturados.

1.2 Bio-óleo

Dentre os biocombustíveis de segunda geração podemos destacar o bio-óleo ou o óleo gerado através do processo de pirólise, que são biocombustíveis produzidos a partir de rejeitos e/ou resíduos agroindustriais, de biomassa lignocelulósica e que, diferentemente do biodiesel, não competem com a área demandada para produção de alimentos. São exemplos dessa biomassa: palha da cana-de-açúcar, casca de arroz, talo de algodão, resíduo de palma, serragem de madeira, palha de trigo, entre outras.

Como há grande interesse em estudos de combustíveis alternativos líquidos, para produção de bio-óleo geralmente emprega-se o processo de pirólise rápida, entretanto existem mais dois tipos de pirólise, a lenta e do tipo gaseificação, como é mostrado na Tabela 1. A pirólise rápida é preferida nesse caso, devido a maior parte do seu produto transformado ser líquido, sendo que o processo apresenta rendimento de 75 % que se encontra na fase líquida, 12 % que se encontra na fase sólida e 13 % se apresenta na forma de gás. Desses 75 % de líquido, cerca de 15 a 30 % se apresenta como teor de água.

Tabela 1: Tipos de processo de pirólise, condições de processo e rendimentos.

Processo	Condições operacionais	Líquido	Sólido	Gás
		% m/m	% m/m	% m/m
Pirólise lenta (Carbonização)	Temperatura baixa ~ 400°C Tempo de residência - horas/dias	30	35	35
Pirólise rápida	Temperatura moderada ~ 500°C Tempo de residência dos vapores baixo ~ 1s	75	12	13
Pirólise tipo Gaseificação	Temperatura elevada ~ 800°C Tempo de residência dos vapores longo	5	10	85

Fonte: BRIDGWATER, 2003

O bio-óleo é um líquido viscoso de coloração marrom escura, quase negro, de odor característico. O processo de pirólise rápida, de uma maneira geral, consiste no preparo da biomassa, que é triturada e seca até umidade igual ou inferior a 10 % m/m, em seguida, devido ao tempo de residência ser muito baixo, há um aquecimento indireto da matéria-prima, como por exemplo, a troca de calor por convecção de um gás com uma superfície quente, no caso a parede do reator, em fornos rotatórios ou em sólidos quentes. No reator, ocorre despolimerização e fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina, com pressão tipicamente de 1 bar, de acordo com Bridgwater e Peacocke (2000), formando aerossóis e sólidos, que rapidamente são separados geralmente por ciclones, quando considerado produção em larga escala, e após esta etapa a fase gasosa passa por tanque *quench* onde é separado o material condensável, o bio-óleo ou óleo pirolisado, do restante não condensável.

O bio-óleo líquido possui uma diversidade de aplicações, como por exemplo, na extração de produtos químicos ou como combustível, conforme é mostrado na Figura 2. Além disso, tanto a corrente sólida quanto a gasosa geradas no processo de pirólise rápida podem ser reaproveitadas no processo (BRIDGWATER, 2006).

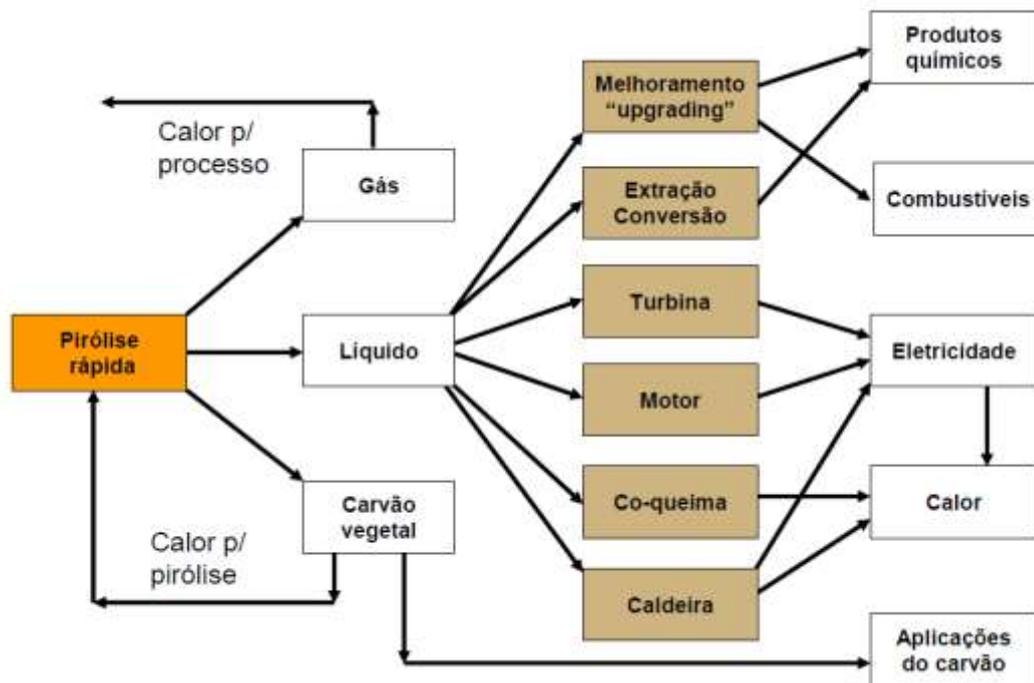


Figura 2: Aplicações do bio-óleo de pirólise rápida, adaptado de Almeida, (2008).

O líquido é uma mistura complexa de compostos oxigenados, e segundo Almeida (2008) encontram-se mais de 200 componentes nesses óleos, entre eles ácidos, açúcares, alcoóis, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenois, oxigenados mistos, guaiacóis e seringois. A maior parte dos autores que fazem estudos com bio-óleo a partir de diferentes tipos de biomassa revelam apenas a composição elementar do óleo pirolisado, e quando dispõem das substâncias químicas, raramente quantificam-nas. Neste contexto, é apresentada no Apêndice A uma revisão mostrando as principais famílias de componentes presentes em vários tipos de matéria-prima utilizadas na produção do bio-óleo de pirólise rápida, suas respectivas referências e quantificação dos teores das principais famílias.

Como pode ser observado nesse apêndice, os compostos fenólicos, éteres fenólicos e outros compostos cíclicos oxigenados são as classes mais abundantes na maioria dos óleos obtidos por diferentes matérias-primas.

1.3 Velocidade do Som

A velocidade do som é a distância que a onda sonora percorre por um intervalo de tempo em um determinado meio físico. Essa propriedade possui relevância em estudos físico-químicos e é utilizada em muitas áreas, como na medicina, segundo Njeh et al (1999a,b) suas medições são importantes em tratamento de osteoporose, em indicadores de nível de combustível em aeronaves modernas (ANITESCU e BRUNO, 2012), ou em monitoramento da concentração de líquidos *on line* (MACHEFER e SCHNITZLEIN, 2007).

A velocidade do som é uma propriedade termodinâmica nos limites de frequência e amplitude zero (GOODWIN et al. 2003) que pode ser determinada com precisão em intervalos amplos de temperatura e pressão. Além disso, Goodwin et al., (2003) citam outra interessante aplicação desta propriedade, que é a relação com outras propriedades termodinâmicas no meio, como: compressibilidade isentrópica k_s (equação de Newton-Laplace), como é descrito na Eq. (1):

$$k_s = \frac{1}{u^2 \rho} \quad (1)$$

em que u é a velocidade do som e ρ a massa específica.

A compressibilidade isentrópica pode ser relacionada com outras propriedades termodinâmicas e propriedades de estado como é apresentado nas Eqs. 2, 3 e 4, sendo k_T a compressibilidade isotérmica, α o coeficiente de expansão térmica, C_p o calor específico, T a temperatura, P a pressão e V o volume (GARDAS e COUTINHO, 2008).

$$k_s = k_T - \frac{\alpha^2 T}{\rho C_p} \quad (2)$$

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

Malek et al. (2012) destacam ainda que as propriedades termodinâmicas derivadas de medições de massa específica e de velocidade do som em líquidos puros, a uma ou em várias temperaturas, são úteis em operações de processos de engenharia química, bem como para o desenvolvimento de modelos moleculares.

Visto que a previsão de propriedades termofísicas é uma ferramenta muito utilizada na resolução de problemas de engenharia química, muitos estudos foram realizados a fim de obter modelos precisos que possam calcular de forma confiável a velocidade do som. Na Tabela 2, é apresentada uma revisão de alguns modelos disponíveis na literatura para o cálculo da velocidade do som destacando os compostos avaliados em cada estudo e seus respectivos desvios absolutos médios, calculados pela soma dos módulos dos desvios relativos.

Conforme pode ser observado na Tabela 2, o modelo de Prigogine-Flory-Patterson (PRAUSNITZ et al., 1999), que é uma equação de estado muito utilizada na correlação de propriedades de fluidos líquidos, apresentou baixos desvios em comparação aos outros modelos baseados em equação de estado.

De acordo com este modelo, uma equação de estado pode ser aplicada na forma reduzida para líquidos puros, conforme é apresentado na equação abaixo:

$$\frac{\tilde{p}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{(\tilde{V}^{1/3} - 1)} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \quad (5)$$

em que \tilde{p} , \tilde{V} e \tilde{T} , são a pressão, volume e temperatura reduzidos, e as quantidades reduzidas são definidas como:

$$\tilde{p} = \frac{p}{p^*} \quad (6)$$

$$\tilde{V} = \frac{V}{V^*} \quad (7)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (8)$$

em que p^* , V^* e T^* são parâmetros característicos ajustados para cada substância.

Tabela 2: Revisão de alguns modelos utilizados para o cálculo da velocidade do som.

	Referência	Modelo	Componentes	Desvios absolutos médios (%)
	Lafitte et al. (2006)	SAFT-VR MIE e SAFT SW-VR	n-alcanos	2,52 e 12,17
	Lafitte et al. (2007)	SAFT-VR MIE	1-alcoóis e alcoóis ramificados	2,72
Equações de Estado	Paredes et al. (2011); (2012a); (2012b)	Prigogine-Flory-Patterson	3 n-alcanos e tetralina	0,28 – 0,53
	Villiers et al. (2013)	PC-SAFT, SAFT e CPA	n-alcanos	6,61 – 24,8
Estados correspondentes	Queimada et al. (2006)	1ª e 2ª ordem	n-alcanos	1,6 e 1,8
Relações entre propriedades físico-químicas	Freitas et al. (2013)	Auerbach original e modificado	Ésteres	1,64 – 9,13
Preditivo	Daridon et al. (2013)	Wada	n-alcanos e ésteres	0,13

Recentemente, Daridon et al. (2013) propuseram um modelo preditivo denominado Wada (WADA, 1949) aditivo por contribuição de grupos para a previsão da velocidade do som de n-alcanos e ésteres metílicos e etílicos. O modelo proposto por esses autores apresentou bons resultados na predição desta propriedade conforme foi mostrado na Tabela 2.

O modelo é baseado numa propriedade denominada constante de Wada, que pode ser calculada pela Equação 9:

$$Wada = \frac{k_s^{-1/7}}{\rho} M \quad (9)$$

em que $Wada$ é a constante de Wada, k_s a compressibilidade isentrópica, ρ a massa específica e M a massa molar. Substituindo k_s apresentado na Eq. (1), tem-se que a constante de Wada é dependente de ρ , u e M .

Daridon et al. (2013) observaram que a constante de Wada aumentava linearmente com o acréscimo da massa molar tanto para os dados de n-alcenos obtidos por Plantier et al. (2000), quanto para os dados de ésteres obtidos pelos próprios autores, (Figura 3).

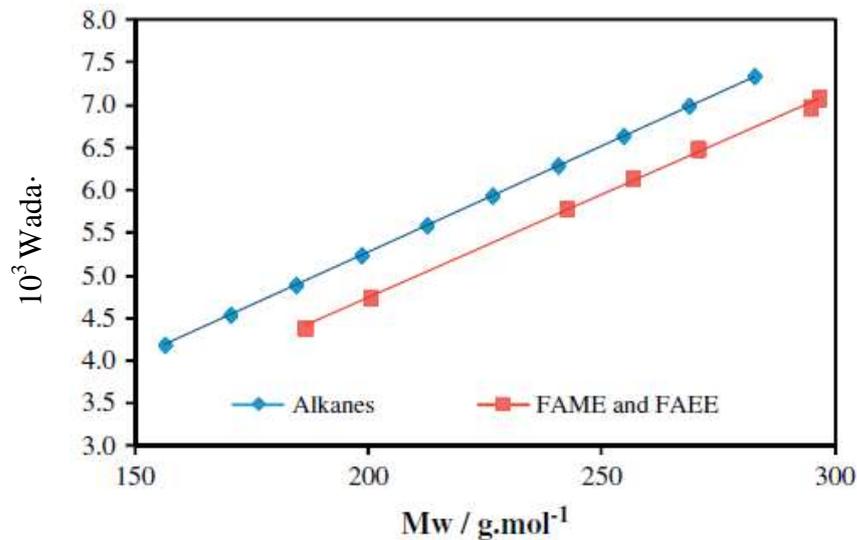


Figura 3: Constante de Wada em função do peso molecular para n-alcenos e ésteres. Extraído de Daridon et al. (2013).

Além disso, os autores observaram que as retas são aproximadamente paralelas, ou seja, a inclinação de ambas as retas possui aproximadamente o mesmo valor, e ainda, que a constante de Wada é pouco sensível em relação à variação da temperatura, conforme pode ser observado na Figura 4.

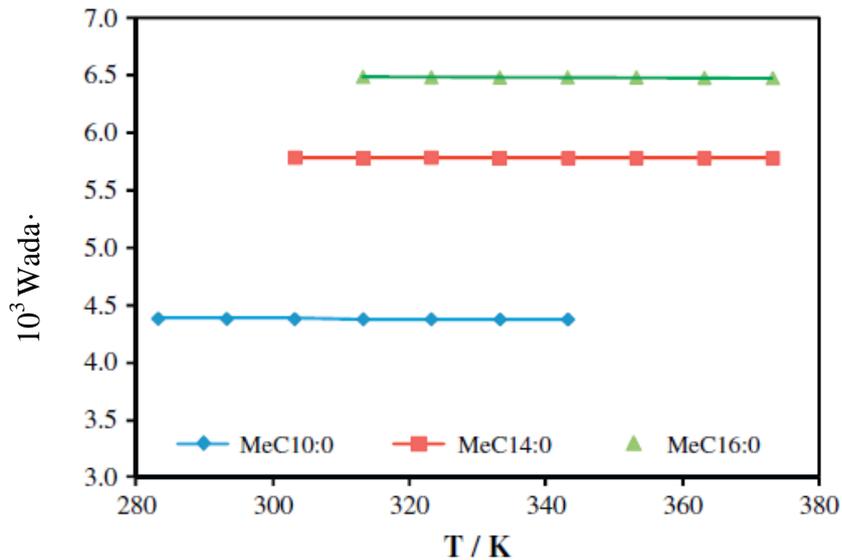


Figura 4: Constante de Wada em função da temperatura para alguns FAME's. Extraído de Daridon et al. (2013).

A partir destas análises, Daridon et al. (2013) propuseram um modelo aditivo por contribuição de grupo para o cálculo da constante de Wada (Eq. 10), permitindo a predição da velocidade do som pela combinação das Eqs. (1), (9) e (10) (Eq. 11).

Foram criados cinco parâmetros de contribuição de grupos, conforme é apresentado na Tabela 3, que foram estimados a partir de dados de n-alcenos de Plantier et al. (2000) e dos ésteres medidos pelos autores. Ainda foi criado um parâmetro para correção da temperatura representado pelo símbolo χ .

$$Wada(T) = \sum_{j=1}^{n_c} N_j Wada_j (1 - \chi(T - T_o)) \quad (10)$$

$$u = \left(\frac{\sum_{j=1}^{n_c} N_j Wada_j (1 - \chi(T - T_o))}{M \rho^{6/7}} \right)^{7/2} \quad (11)$$

Na Eq. (10), $Wada(T)$ é a constante de Wada em função da temperatura, N_j é o número de ocorrências da contribuição de grupo j , $Wada_j$ é o valor da contribuição de grupo j , χ é o parâmetro para correção da temperatura, T é a temperatura do sistema e T_o é temperatura de referência que é 25°C.

Tabela 3: Valores das contribuições de grupo (*Wada_j*)

Grupos	-CH ₃	-CH ₂ -	-CH=CH-	CH ₃ COO-	-CH ₂ COO-
Valores	0,50969	0,35196	0,59074	1,05856	0,90610

Fonte: Daridon et al. (2013)

1.3.1 Velocidade do som para componentes puros presentes em biodiesel

Hoje, a utilização de misturas de óleo combustível mineral com biodiesel vem crescendo cada vez mais, conduzindo assim a uma mudança contínua na natureza química dos combustíveis. Com isso, é de extrema importância o estudo de propriedades físicas e químicas desse biocombustível. Neste contexto, é apresentada na Tabela 4 uma revisão com dados observados na literatura aberta para velocidade do som à pressão atmosférica em diversas temperaturas de ésteres puros geralmente encontrados em quantidades razoáveis em biodiesel.

Tabela 4: Dados de velocidade do som de FAME's a pressão atmosférica observados na literatura.

FAME	Referências	Temperaturas
C 8:0	Gouw e Vlugter (1964).	20 e 40°C
C 10:0	Ndiaye et al. (2012); Daridon et al. 2013; Gouw e Vlugter (1964)	20 a 70°C (10 em 10°C)
C 12:0	Freitas et al. (2012); Gouw e Vlugter (1964).	15 a 70 °C (5 em 5°C)
C 14:0	Freitas et al. (2012); Gouw e Vlugter (1964)	20 a 70 °C (5 em 5°C)
C 16:0	Ott et al. (2008); Daridon et al. (2013); Gouw e Vlugter (1964)	35 a 70 °C (5 em 5°C), 70 a 100°C (10 em 10 °C)
C 18:0	Ott et al. (2008); Gouw e Vlugter (1964)	40 a 65 °C (5 em 5°C)
C 18:1	Ott et al. (2008); Freitas et al. (2012); Daridon et al. (2013); Gouw e Vlugter (1964)	15 a 70 °C(5 em 5°C)
C 18:2	Ott et al. (2008); Daridon et al. (2013); Gouw e Vlugter (1964)	20 a 70 °C (5 em 5°C), 70 a 100°C (10 em 10 °C)
C 18:3	Ott et al. (2008), Gouw e Vlugter (1964)	15 a 65°C (10 em 10°C); 20 e 40°C

Vale a pena destacar que as substâncias analisadas por Tat e Van Gerpen (2003) não foram incluídas na revisão devido às purezas destes componentes analisados pelos autores estarem entre 52,6 a 88,2%.

1.3.2 Velocidade do som para componentes puros presentes em bio-óleo de pirólise rápida

Como a fase líquida obtida no processo de pirólise rápida pode ser utilizada em várias rotas de processos químicos diferentes e aplicações diversas, faz-se necessário o conhecimento das propriedades desse líquido.

Estudando os componentes puros das famílias presentes em quantidades razoáveis no bio-óleo de pirólise rápida, foi observado que boa parte deles encontram-se na fase sólida a pressão atmosférica e apresentam temperatura de fusão maiores que 70 °C, dificultando as medições de algumas propriedades termofísicas.

Neste contexto, é apresentada na Tabela 5, uma revisão da literatura aberta de medições de velocidade do som, a pressão atmosférica, para alguns componentes puros, com temperatura de fusão abaixo de 45°C, presentes em quantidades consideráveis no bio-óleo de pirólise rápida, suas respectivas referências e faixas de temperatura. Nesta tabela, não foram incluídas as medições para o o-cresol obtidas por Parveen et al. (2009a,b), devido aos resultados desta referência apresentarem valores discrepantes quando comparados aqueles apresentados por outras referências para este composto.

Tabela 5: Dados de velocidade do som para alguns componentes puros presentes em quantidades consideráveis no bio-óleo de pirólise rápida a pressão atmosférica observados na literatura.

Classe	Componentes	Referência	Temperaturas
	Fenol	Santhi et al. (2010)	45°C
Fenol e cresóis	o-cresol, m-cresol e p-cresol	Bhatia et al. (2011a)	20 e 40°C
		Bhatia et al. (2011b)	25, 30 e 35°C
		Narendra et al. (2011)	30, 35, 40 e 45°C
Éster Fenólico	Salicilato de Metila	Tsierkezos et al. (2007)	15 e 30 °C

Como pode ser observado na tabela anterior, as medições de velocidade do som estão disponíveis em faixas estreitas de temperatura para esses compostos. Para os compostos 2-metóxifenol e eugenol, que também estão presentes em quantidades consideráveis em bio-óleo de pirólise rápida, foi observado que a literatura não apresenta dados de velocidade do som. Logo, a partir destas premissas, pode-se destacar a importância da obtenção de novos dados para esta propriedade desses compostos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Neste trabalho, foram estudados cinco ésteres metílicos puros típicos da composição do biodiesel que foram: Metil Caprilato MeC8:0 (com 99% de pureza do fornecedor Sigma-Aldrich), Metil Caprato MeC10:0 (com 99% de pureza do fornecedor Fluka), Metil Palmitato MeC 16:0 (com 99% de pureza do fornecedor Sigma-Aldrich), Metil estearato MeC 18:0 (com 99% de pureza do fornecedor Fluka) e Metil Linoleato MeC 18:2 (com 99% de pureza do fornecedor Sigma-Aldrich).

Foram também estudados alguns componentes puros presentes no bio-óleo de pirólise rápida, tais como: fenol, o- e m- cresol e salicilato de metila, que foram fornecidos pela Bioquis Científica com purezas superiores a 99%, p-cresol, que foi fornecido pelo mesmo fabricante com pureza maior que 98%; eugenol e 2-metóxfenol, que foram fornecidos pela VETEC Química com purezas superiores a 99%. Os produtos químicos utilizados neste trabalho não sofreram tratamento de purificação prévio.

2.2 Equipamentos

Os dados de massa específica e velocidade do som foram obtidos, neste trabalho, utilizando o densímetro digital automático Anton Paar modelo DSA 5000, conforme é mostrado na Figura 5. Este modelo determina simultaneamente as duas propriedades de forma independente em uma mesma injeção de amostra, à pressão atmosférica e em uma faixa de temperatura de 10°C a 70°C. Este equipamento é extremamente sensível, pois, segundo o fabricante, sua repetibilidade em massa específica é $10^{-6} \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e em velocidade do som é $0,1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.



Figura 5: Densímetro Anton Paar DSA 5000.

O instrumento é equipado com uma célula para determinação da massa específica e outra para velocidade do som. Para determinação da massa específica é utilizado o método de tubo-U oscilante. O princípio de funcionamento deste método baseia-se na lei da oscilação harmônica, na qual um tubo em U, preenchido com amostra a ser analisada, é submetido a uma força eletromagnética. Por medição da frequência e do período da vibração do conjunto determina-se o valor da massa específica da amostra, que realiza medições muito precisas de massa específica (PAREDES et al., 2012a). Para as medições de velocidade do som, o equipamento possui uma célula de aço inoxidável e utiliza a técnica de pulso-eco, a qual refere-se à emissão de um pulso curto de ultra-som que atravessa o meio. Ao encontrar algum obstáculo, parte deste pulso é refletida e parte é transmitida. O equipamento guarda o tempo gasto entre a emissão do pulso e a recepção do eco, transformando-o em distância percorrida (Bruno et al., 2006).

2.2.1 Calibração

O medidor de massa específica e velocidade do som foi calibrado com água MILLIQ[®] e ar à pressão atmosférica. A calibração foi aceita se as medições estivessem dentro da faixa de $2 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ e $0,02 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente para massa específica e velocidade do som, dos valores de referência. Para a calibração com água, inicialmente a amostra foi aquecida até a

temperatura de ebulição para melhor desgasificação. Após isso, fechou-se o frasco contendo a amostra com septo e lacre e succionou-se a camada de ar entre a superfície do líquido e o septo, através de uma seringa plástica com agulha metálica, com o intuito de remover o ar dissolvido na amostra para evitar a formação de bolhas durante as análises. Logo em seguida o frasco foi colocado em um ultrassom para a quebra de eventuais bolhas na amostra.

2.2.2 Modificação do procedimento

Após o pré-tratamento descrito acima, o procedimento experimental para injeção das amostras no densímetro Anton Paar DSA 5000 do Laboratório de Termodinâmica Molecular e Aplicada (LaTeMA) contemplava a amostragem do líquido no frasco de vidro com uma agulha metálica acoplada a uma seringa plástica, como pode ser observado na Figura 6. Em seguida, a amostra líquida era adicionada no orifício inferior do equipamento sendo adicionado um excesso da amostra até aproximadamente 10 cm na mangueira de saída, conforme é apresentado na Figura 7.



Figura 6: Procedimento de amostragem do líquido no frasco de vidro.



Figura 7: Procedimento de injeção de amostragem do densímetro Anton Paar DSA 5000.

Entretanto, foi verificado que, para medições de algumas substâncias orgânicas com baixo peso molecular e voláteis, este procedimento não era eficaz, formando bolhas de ar na amostra dentro da célula e provavelmente ocorrendo o processo de pervaporação do líquido através da mangueira de saída. Então foi proposta uma modificação no procedimento de amostragem: o lacre e o septo são removidos vagarosamente do frasco de vidro e succiona-se lentamente o líquido diretamente com uma seringa de 3 mL (Figura 8). Após isso, remove-se a mangueira dos dois orifícios do equipamento, adiciona-se a amostra no mesmo orifício inferior até chegar ao orifício superior, com isso adiciona-se um tampão de vedação nesse orifício. Então, retira-se a seringa do orifício inferior e coloca-se outro tampão de vedação nesse orifício (Figura 9). Ao utilizar este procedimento, não houve formação de bolha no interior da célula de medição e também não foi observado perda da amostra.

2.3 Metodologia experimental

As medições de massa específica e velocidade do som foram obtidas em duplicatas com diferentes injeções, sendo que para cada injeção foi realizado o procedimento apresentado no item 2.2.2. A Tabela 6 e Tabela 7 apresentam a faixa de temperatura em que cada composto foi analisado e o número de pontos medidos, considerando os dados de massa específica e velocidade do som, respectivamente para os componentes puros presentes em

biodiesel e bio-óleo de pirólise rápida. As medições foram realizadas de 5°C em 5°C. Além disso, é importante destacar que as medições foram realizadas acima da temperatura de fusão para todas as substâncias analisadas neste trabalho.



Figura 8: Novo procedimento de amostragem do líquido no frasco de vidro.

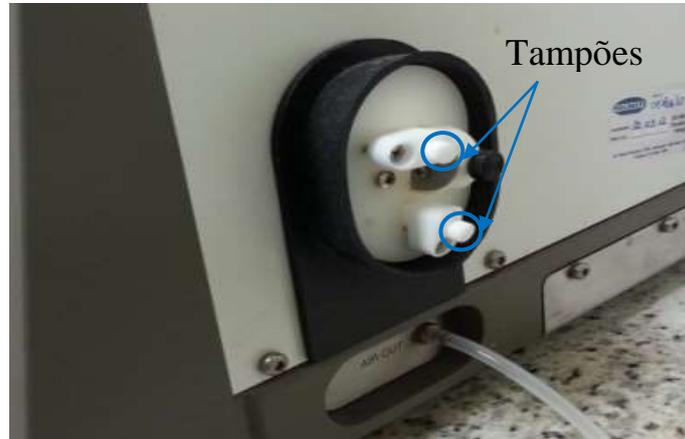


Figura 9: Novo procedimento de análise do densímetro Anton Paar DSA 5000 com os tampões de vedação.

Tabela 6: Faixa de temperatura para as medições de massa específica e velocidade do som para substâncias puras presentes no biodiesel.

Substâncias	Faixa de T (°C) analisada	Nº de pontos medidos
Metil Caprilato MeC8:0	15-70	2x12
Metil Caprato MeC10:0	15-70	2x12
Metil Palmitato MeC 16:0	35-70	2x8
Metil estearato MeC 18:0	40-70	2x7
Metil Linoleato MeC 18:2	20-70	2x11
Total de pontos		100

Tabela 7: Faixa de temperatura para as medições de massa específica e velocidade do som para substâncias puras presentes no bio-óleo de pirólise rápida.

Substâncias	Faixa de T (°C) analisada	Nº de pontos medidos
Fenol	40-70	2x7
o-cresol*	20-70	2x11
m-cresol	20-70	2x11
p-cresol*	20-70	2x11
2-metóxfenol	15-70	2x12
Eugenol	15-70	2x12
Salicilato de Metila	15-70	2x12
Total de pontos		152

* Segundo dados do fornecedor, a temperatura de fusão do composto o-cresol é 31 °C e para o p-cresol essa temperatura é 35,5°C. Entretanto, foi observado um comportamento metaestável para as mesmas, sendo que uma vez na fase líquida essas substâncias demoravam cerca de três dias para voltar ao estado sólido à temperatura ambiente, proporcionando assim as análises em temperatura menores do que a temperatura de fusão.

2.4 Cálculo da incerteza

Muitas vezes se torna inviável realizar várias medições experimentais para cada condição experimental visando à obtenção da incerteza. Uma forma mais simples de exprimir a incerteza experimental nesse contexto é considerar a mesma constante, dependente do equipamento e método de medição, mas independente da condição experimental. Nesse

sentido, na literatura (e.g., PAREDES et al. 2011, 2012a e 2012b) vem sendo utilizado o cálculo da incerteza combinada para expressar a incerteza de um resultado de medição.

Paredes et al. (2011) reportam as seguintes considerações para o cálculo dessa incerteza de medição:

- 1) a diferença absoluta entre duas medições nas mesmas condições é calculada para todos os dados compostos e condições de interesse;
- 2) a incerteza é considerada a mesma para uma determinada propriedade, independente da temperatura ou da ordem de medição;
- 3) devido às considerações anteriores, todas as diferenças absolutas de uma determinada propriedade são consideradas amostras da mesma população;

A partir da consideração 1 temos a seguinte equação:

$$\Delta = |M_1 - M_2| \quad (12)$$

em que Δ é a diferença absoluta em módulo entre duas medições (M_1 e M_2), na mesma condição e para mesma substância. A seguir, temos a expressão para a incerteza combinada em Δ representada pela Eq. (13).

$$\sigma_{\Delta}^2 = \left(\frac{\partial \Delta}{\partial M_1} \right)_{M_2}^2 \sigma_{M_1}^2 + \left(\frac{\partial \Delta}{\partial M_2} \right)_{M_1}^2 \sigma_{M_2}^2 \quad (13)$$

Como a dependência de Δ com M_1 e M_2 é linear de coeficiente angular unitário (Eq. 12), tem-se, aplicando a consideração (3):

$$\sigma_{\Delta}^2 = \sigma_{M_1}^2 + \sigma_{M_2}^2 = 2\sigma_M^2 \quad (14)$$

Então, aplicando a raiz quadrada em ambos os lados da equação temos uma expressão final para desvio padrão da propriedade M :

$$\sigma_M = \frac{\sigma_{\Delta}}{\sqrt{2}} \quad (15)$$

2.4.1 Incerteza tipo R_E

Este tipo de incerteza foi calculada utilizando a Eq. (15) considerando dados experimentais obtidos a partir do mesmo equipamento, mesmo fornecedor e mesmo analista, sendo representada nesta dissertação pela sigla R_E . Neste trabalho, essa incerteza é utilizada na comparação entre as propriedades analisadas experimentalmente nesta dissertação e os dados calculados pelos modelos avaliados.

2.4.2 Incerteza tipo R_L

Esta incerteza foi calculada através da Eq. (15), usando os pares de dados observados na literatura a partir de diferentes laboratórios, diferentes fornecedores da matéria-prima. Esta incerteza foi definida com o intuito de observar a flutuação dos dados experimentais observados na literatura, auxiliando na comparação entre os resultados observados experimentalmente na literatura e aqueles calculados a partir do modelo proposto neste trabalho.

2.5 **Análise do modelo por contribuição de grupo proposto por Daridon et al. (2013)**

Analisando os parâmetros de contribuição de grupos criados no trabalho de Daridon et al. (2013), apresentados na Tabela 3, pode ser observado que a diferença entre os valores dos grupos $\text{CH}_3\text{COO-}$ e -CH_3 , equivalente à contribuição do COO , é de 0,54887. Analogamente, a diferença das contribuições entre os grupos $\text{-CH}_2\text{COO-}$ e -CH_2- é de 0,55414. A diferença entre as duas contribuições para o grupo -COO- é de 0,00527. O intervalo de confiança para a propriedade 10^3 Wada com 95% de confiança é 1,96 multiplicado pela incerteza R_L dessa propriedade que corresponde a 0,00392. Comparando essas duas diferenças citadas, pode-se concluir que a contribuição do COO é aproximadamente a mesma entre os grupos CH_2COO e o CH_3COO , considerando os valores dos grupos CH_3 e CH_2 disponíveis. Logo, os grupos

CH₃, CH₂, CH₃COO e CH₃COO poderiam ser representados apenas pelos grupos CH₃, CH₂ e COO, não havendo necessidade do quarto grupo.

2.6 Metodologia para modelagem

Neste item são apresentadas as metodologias para modelagem, usando o modelo preditivo e uma equação de estado correlativa.

2.6.1 Modelo Preditivo

Neste trabalho, é proposto um novo modelo preditivo de Wada por contribuição atômica para o cálculo da velocidade do som a pressão atmosférica. As análises dos dados experimentais compilados neste trabalho indicaram a possibilidade da criação de um modelo mais fundamental baseado em contribuição atômica. Essa expectativa foi corroborada devido ao fato do modelo de Daridon et al. (2013) apresentar um parâmetro de grupo desnecessário. Além disso, a contínua revisão de dados na literatura apontou para possibilidade de usar um banco de dados mais amplo que o utilizado de Daridon et al. 2013.

A Tabela 8 apresenta as classes analisadas neste trabalho e as utilizadas no artigo de Daridon et al. (2013), comparando o tamanho da cadeia carbônica analisadas e o número de medições compiladas na literatura para cada classe. A tabela completa com as substâncias para todas as classes analisadas neste trabalho é apresentada no Apêndice B.

Tabela 8: Dados experimentais compilados na literatura utilizados no desenvolvimento do modelo proposto nesta dissertação e no modelo proposto por Daridon et al. (2013).

Classe	Banco de dados observados neste Trabalho		Banco de dados observados por Daridon et al. (2013)	
	Cadeia carbônica	Número de pontos	Cadeia carbônica	Número de pontos
n-alcanos	C ₆ - C ₂₄	524	C ₁₁ - C ₁₉	108
Ésteres	C ₄ - C ₂₀	464	C ₁₁ - C ₂₀	176
Alcanos ramificados	C ₆ - C ₉	126		
n-alcenos	1 C ₇ -1 C ₁₈	74		
Aromáticos	C ₆ - C ₁₀	138		
Alcoóis	C ₁ - C ₁₂	414		
Éteres	C ₄ - C ₈	82		
	Total	1822		284

A partir dos dados experimentais de massa específica e velocidade do som a 25°C, observados na literatura (Tabela 8), foi calculada a constante de Wada de acordo com a Eq. (16), que é a Eq. (1) substituída na Eq. (9):

$$Wada = \frac{u^{2/7}}{\rho^{6/7}} M \quad (16)$$

Após isso, foi avaliado o comportamento desta constante em função do número de carbonos da cadeia para todas as substâncias de todas as classes, fazendo-se uma análise do comportamento linear da constante com o número de carbonos da cadeia e observando se há paralelismo entre as curvas, analogamente ao modelo proposto por Daridon et al. (2013).

Depois dessas análises, percebeu-se que o modelo de contribuição de grupo proposto por Daridon et al., (2013) pode ser trabalhado na forma de contribuição atômica. Logo, a constante de Wada e a velocidade do som podem ser calculadas pelas seguintes expressões:

$$Wada = \sum_a v_a Wada_a (1 - \chi_a (T - 298.15)) \quad (17)$$

$$u = \left(\frac{\sum_a v_a W a a_a (1 - \chi_a (T - 298.15))}{M \rho^{6/7}} \right)^{7/2} \quad (18)$$

em que $W a a_a$ a contribuição de cada átomo, v_a o número de ocorrência do átomo na substância, M a massa molar, ρ a massa específica e χ_a o parâmetro para correção da temperatura para cada átomo.

As contribuições atômicas e o parâmetro χ foram estimados através da minimização dos valores do desvio quadrático médio em u para as classes de n-alcenos, n-alcenos, aromáticos, alcoóis, éteres e ésteres, este último para acetatos e FAME's saturados, segundo a função objetivo:

$$F_{obj} = \sum_i (u_i^{exp} - u_i^{calc})^2 \quad (19)$$

em que o índice i representa um ponto experimental e os sobrescritos *exp* e *calc* representam, respectivamente, o dado experimental e o calculado.

A fim de obter uma melhor estimativa inicial para os parâmetros ajustados do modelo, inicialmente os parâmetros foram estimados fazendo a minimização dos desvios quadráticos médios das constantes de Wada calculadas a 25°C.

A larga maioria dos dados compilados na literatura para o desenvolvimento do modelo preditivo apresentam medições em temperaturas até 70°C. Logo, esse trabalho optou por utilizar a faixa de temperatura de 15°C a 70°C, por ser possível fazer a comparação de maneira mais abundante dos dados observados na literatura para diferentes autores.

De modo a testar o desempenho do modelo preditivo, foi calculada a velocidade do som para FAEE saturados e FAME e FAEE insaturados com parâmetros treinados para outras classes.

Para avaliar a capacidade preditiva do modelo, os desvios absolutos (DA) entre os valores calculados e os experimentais da velocidade do som e o correspondente valor médio (DAM) foram calculados usando as Eqs. (20) e (21) em que i representa certo dado experimental e n é o número total de dados experimentais. E o desvio quadrático médio (DQM) também foi utilizado nessa avaliação, sendo calculado como apresentado na Eq. (22).

$$DA_i(\%) = \left| \frac{u_i^{calc} - u_i^{exp}}{u_i^{exp}} \right| \times 100 \quad (20)$$

$$DAM(\%) = \frac{\sum_{i=1}^n DA_i}{n} \quad (21)$$

$$DQM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (u_i^{exp} - u_i^{calc})^2}{n}} \quad (22)$$

2.6.2 Avaliação do modelo preditivo

É realizada a avaliação do modelo de Wada por contribuição atômica proposto nesta dissertação para predição da velocidade do som dos componentes puros presentes em biodiesel e bio-óleo de pirólise rápida analisados experimentalmente neste trabalho.

2.6.3 Modelagem com equação de estado

Este trabalho faz também uma avaliação do desempenho da equação de estado de Prigogine–Flory–Patterson (PFP) na correlação da massa específica e velocidade do som das substâncias puras presentes em bio-óleo de pirólise rápida. Os parâmetros característicos para cada substância (Eq. 5-8) são estimados de forma a minimizar-se a soma dos quadrados dos desvios ponderados pela incerteza experimental em massa específica e velocidade do som, sendo a função objetivo definida como:

$$F_{obj} = \sum_i \left(\frac{\rho_i^{exp} - \rho_i^{calc}}{\delta\rho} \right)^2 + \left(\frac{u_i^{exp} - u_i^{calc}}{\delta u} \right)^2 \quad (23)$$

em que o índice i representa os pontos experimentais, os sobrescritos exp e $calc$ representam, respectivamente, o dado experimental e o calculado e δ representa o erro R_E .

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho, foi desenvolvido um modelo preditivo para o cálculo da velocidade do som, baseado na constante de Wada propondo aditividade por contribuição atômica. A estratégia adotada na construção do modelo inicia-se com a correlação linear da constante de Wada a 25°C calculada a partir de dados experimentais de velocidade do som e massa específica observados na literatura para algumas famílias orgânicas, tais como: n-alcenos, alcenos ramificados, n-alcenos, aromáticos, alcoóis, éteres e ésteres, em função do tamanho da cadeia carbônica. Nesta etapa, é analisada se há dependência linear da constante com o aumento da cadeia carbônica e se as curvas de todas as famílias são paralelas entre si. Após estas análises foram propostas as contribuições atômicas para o cálculo da velocidade do som de todas as classes estudadas.

Paralelamente, foram desenvolvidas medições de massa específica e velocidade do som a pressão atmosférica em diferentes temperaturas de cinco ésteres puros presentes em biodiesel (FAME's), não somente para aumentar o banco de dados disponível para estudo de biocombustível, mas também testar o modelo proposto frente a dados não utilizados no ajuste dos seus grupos atômicos. Foi ainda realizada uma comparação entre a capacidade de predição da velocidade do som do modelo proposto neste trabalho e o modelo proposto por Daridon et al., (2013) frente aos novos dados obtidos para os FAME's citados.

Adicionalmente, foram obtidos novos dados experimentais de massa específica e velocidade do som para sete componentes puros tipicamente predominantes em bio-óleo de pirólise rápida. Tais dados foram também confrontados aos valores calculados pelo novo modelo por contribuição atômica desenvolvido neste trabalho na predição da velocidade do som desses componentes. Cabe ressaltar que tal comparação não foi desenvolvida com o modelo proposto por Daridon et al., (2013) devido à ausência de grupos (parâmetros ajustados) necessários para calcular tal propriedade das moléculas características do bio-óleo de pirólise rápida.

Finalmente, o modelo de Prigogine–Flory–Patterson (PFP) foi avaliado para o cálculo da massa específica e velocidade do som, correlacionando as propriedades obtidas experimentalmente para os componentes puros presentes em bio-óleo de pirólise rápida. Os desvios quadráticos médios e os absolutos observados para o cálculo da velocidade do som

desta modelagem foram comparados com os desvios observados para o modelo preditivo por contribuição atômica proposto neste trabalho.

Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

3.1 Desenvolvimento do modelo de Wada por contribuição atômica preditivo para o cálculo da velocidade do som.

Neste trabalho, apresentado no Apêndice B, é mostrada toda a sequência do desenvolvimento do modelo preditivo para o cálculo da velocidade do som para várias classes orgânicas, incluindo as dos componentes puros presentes em biocombustíveis, tais como: álcool e biodiesel, baseado no modelo de Wada aditivo por contribuição atômica.

Para essa proposição, foram compilados dados da literatura de massa específica e velocidade do som a pressão atmosférica e diferentes temperaturas de n-alcanos, alcanos ramificados, n-alcenos, aromáticos, álcoois, éteres e ésteres, incluindo acetatos, FAME e FAEE saturados e insaturados. A partir destes dados foram calculadas as constantes de Wada para cada componente a 25°C, analisado o comportamento linear da mesma em função da cadeia carbônica e se as curvas de todas as classes estudadas são paralelas.

Na avaliação destas análises, são apresentados na Tabela 9 os valores médios e máximos para a incerteza tipo R_L observadas para as classes estudadas para as propriedades massa específica, velocidade do som e a constante de Wada.

Tabela 9: Incerteza tipo R_L observadas

	ρ (kg/m ³)	u (m/s)	10^3 Wada (SI)
Valor médio	0,4	2,5	0,002
Classe	Valores máximos observados		
n-Alcanos	0,8	4,5	0,006
Alcanos ramificados	3,8	25,0	0,020
n-Alcenos	3,4	4,0	0,015
Aromáticos	3,1	9,6	0,008
Alcoóis	2,2	21,0	0,006
Ésteres	2,1	17,0	0,010

Éteres 1,3 3,4 0,004

A constante de Wada foi calculada a partir dos dados experimentais para todas as substâncias compiladas da literatura para todas as classes a 25°C e analisadas em função do número total de carbono da cadeia, conforme apresentado na Figura 10. Nesta figura, pode ser observado um comportamento aparentemente linear para todas as famílias entre a constante de Wada e o número total de carbonos da cadeia. Além disso, observa-se que as curvas apresentam aproximadamente a mesma inclinação, isto é, são essencialmente paralelas.

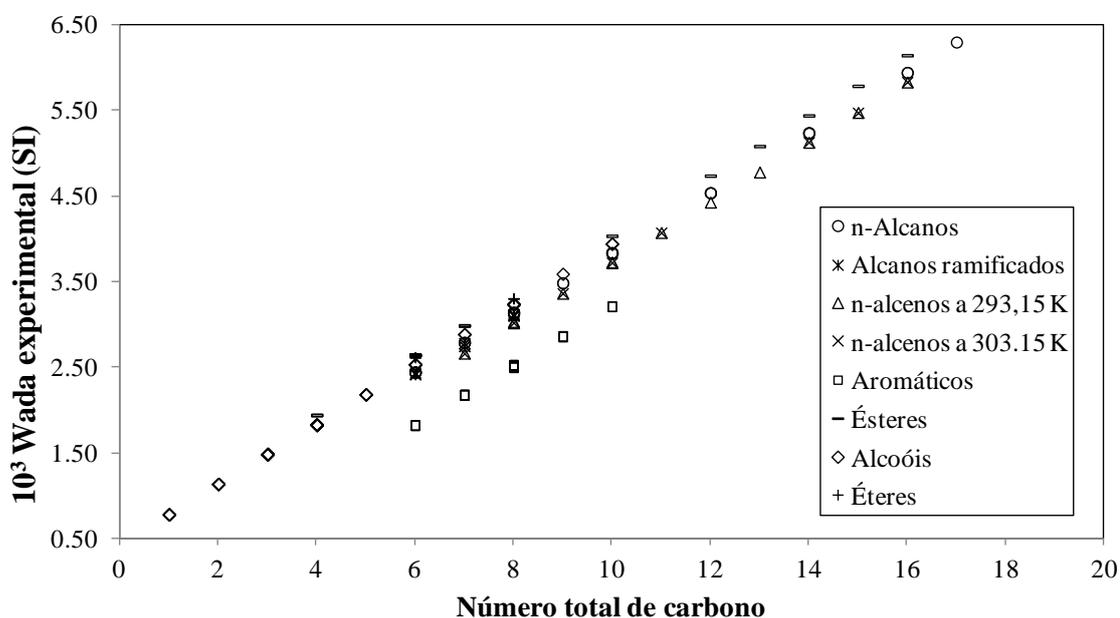


Figura 10: 10^3 Wada experimental (SI) em função do número total de carbono de cada classe.

A fim de se analisar o comportamento linear da constante de Wada em função do número total de carbono da cadeia foi utilizado um modelo linear para representar essa propriedade para cada classe analisada no desenvolvimento do modelo. Tal modelo linear conseguiu representar a constante de Wada experimental, apresentando desvios quadráticos médios poucas vezes superiores à incerteza experimental R_L para a maioria das classes estudadas. A exceção foi observada para alguns alcanos ramificados e isômeros de posição que apresentaram desvios significativamente maiores do que esta incerteza. Como uma consequência da sua estrutura funcional, modelos de primeira ordem não são capazes de distinguir as propriedades de isômeros, pois tais modelos não levam em consideração a vizinhança dos átomos, apenas os de segunda ordem podem fornecer resultados mais

satisfatórios para estes isômeros. Nesta fase do estudo, foi também observado que as retas ajustadas são aproximadamente paralelas, ou seja, possuem aproximadamente a mesma inclinação. Considerando que, numa mesma série homóloga, o crescimento da cadeia é representado por um acréscimo de um carbono parafínico (sp^3) e dois hidrogênios, pode-se concluir que a inclinação das retas obtidas represente a soma da contribuição desses átomos.

Devido à escassez de dados experimentais observados para a série dos alcanos ramificados e para maioria dos isômeros, a utilização do modelo de segunda ordem foi descartada, e o método de contribuição atômica foi preferido uma vez que é mais simples de ser utilizado, exigindo o ajuste de menos parâmetros. Além disso, os resultados das análises anteriores corroboraram para a proposição do modelo por contribuição atômica, por ser capaz de fornecer estimativas da constante de Wada próximas da incerteza tipo R_L , com a exceção apenas de alguns alcanos ramificados e isômeros.

Em vista disso, foram criadas sete contribuições atômicas e utilizado o parâmetro χ para a correção do efeito da temperatura, ambos ajustados conforme procedimento apresentado no item 2.6.1. Na Tabela 10 são apresentadas as contribuições atômicas criadas e utilizadas em cada classe estudada neste trabalho.

Tabela 10: Átomos utilizados para cada classe estudada.

Classes	Átomos
n-Alcanos	$C_{par.}; H$
Alcanos ramificados	$C_{par.}; H$
n-Alcenos	$C_{ole.}; C_{par.}; H$
Aromáticos	$C_{arom.}; H$
Alcoóis	$O_{alc.}; C_{par.}; H$
Éteres	$O_{sp3.}; C_{par.}; H$
Ésteres saturados	$O_{sp3.}; O_{sp2.}; C_{par.}; H$

Utilizando os grupos atômicos cujas contribuições para a constante de Wada foram ajustadas aos dados da literatura, o modelo foi utilizado na predição da velocidade do som de

alguns FAME's insaturados e FAEE's saturados e insaturados. Na Tabela 11, são apresentados os desvios quadráticos médios (DQM) e os desvios absolutos médios (DAM) obtidos para as diferentes famílias de compostos analisadas. Adicionalmente, quando possível, é apresentada na Tabela 11 uma comparação entre os desvios obtidos com o novo modelo de contribuição atômica e aqueles obtidos com o modelo de contribuição de grupos proposto por Daridon et al., (2013). Para este último, foi somente possível o cálculo para os n-alcanos e ésteres. Para as outras classes e para o acetato de isoamila não foi possível calcular a velocidade do som devido à falta de parâmetros para grupos que compõem as moléculas envolvidas.

Tabela 11: Desvio quadrático médio e desvio absoluto, comparando o modelo atômico e o modelo por contribuição de grupo.

Classe	DQM (m/s)		DAM(%)	
	Modelo Atômico	Daridon et al. (2013)	Modelo Atômico	Daridon et al. (2013)
n-Alcanos	3,4	9,2	0,23	0,50
n-Alcenos	7,2		0,48	
Aromáticos	8,4		0,54	
Alcoóis	9,0		0,61	
Éteres	7,0		0,68	
Ésteres saturados	6,5	22,5	0,45	1,41
Global	6,7	17,1	0,42	0,75
FAEE	4,8	4,8	0,32	0,24
FAEE saturado e FAME e FAEE insaturados	2,8	5,0	0,17	0,29

Conforme pode ser observado na Tabela 11, a extrapolação para o cálculo da velocidade do som para FAEE saturados e FAME e FAEE insaturados levaram a desvios menores do que os obtidos na estimação dos parâmetros, mostrando a qualidade e eficácia do modelo proposto neste trabalho.

Como apresentado anteriormente (Tabela 2), os DAM observados para modelos correlativos utilizados para o cálculo da velocidade do som de outras substâncias apresentam

valores típicos entre 0,28 a 24,8%. Logo, pode-se perceber que o desvio absoluto global de 0,42% para o modelo de Wada atômico proposto neste trabalho é considerado compatível ou até menor do que os valores típicos observados na literatura.

Analisando o desempenho dos dois modelos apresentados na Tabela 11, o modelo de contribuição de grupo proposto por Daridon et al. (2013) não foi capaz de prever bem a velocidade do som para o banco de dados utilizados neste trabalho, devido ao fato de sua base de dados apresentar tamanho de cadeia mais curtas. Logo, um banco mais amplo é mais abrangente para o cálculo desta propriedade.

3.2 Medições de componentes puros presentes em biodiesel e avaliação do modelo por contribuição atômica na predição da velocidade do som.

Foram realizadas medições de massa específica e velocidade do som a pressão atmosférica em várias temperaturas para ésteres metílicos de ácidos graxos presentes em biodiesel, como é apresentado no Apêndice C. As substâncias analisadas foram: Caprilato de Metila MeC8:0, Caprato de Metila MeC10:0, Palmitato de Metila MeC16:0, Estearato de Metila MeC18:0 e Linoleato de Metila MeC18:2.

Vale a pena ressaltar que esta dissertação contribuiu efetivamente com os dados experimentais que foram obtidos no Laboratório de Termodinâmica Molecular e Aplicada da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Os dados experimentais obtidos contribuíram para criação de um artigo científico (Apêndice C), sendo que a modelagem do artigo foi realizada pelo doutorando Samuel Freitas na Universidade de Aveiro, Portugal. Em tal trabalho foi realizada a predição da velocidade do som para os compostos analisados experimentalmente, utilizando o modelo de contribuição de grupo proposto por Daridon et al., (2013), e ainda, foi estendida a modelagem para a predição da velocidade do som para biodiesel observados na literatura a pressão atmosférica e alta pressão.

Para validação da metodologia experimental empregada, foram calculados os desvios relativos observados entre os dados experimentais obtidos neste trabalho e as medições da literatura, citadas neste apêndice, comparando-os com a incerteza do tipo R_L da família dos ésteres tanto para massa específica, quanto para velocidade do som, sendo encontrados valores de 0,09% e 0,6%, respectivamente para massa específica e velocidade do som. Os resultados da comparação são apresentados na Figura 11 e na Figura 12, respectivamente para massa específica e velocidade do som, sendo que a linha tracejada representa o intervalo de confiança para a propriedade com 95% de confiança que é 1,96 multiplicado pela incerteza média tipo R_L para os desvios relativos, conforme apresentada na seção 2.4.3, para a respectiva propriedade calculada para família dos ésteres.

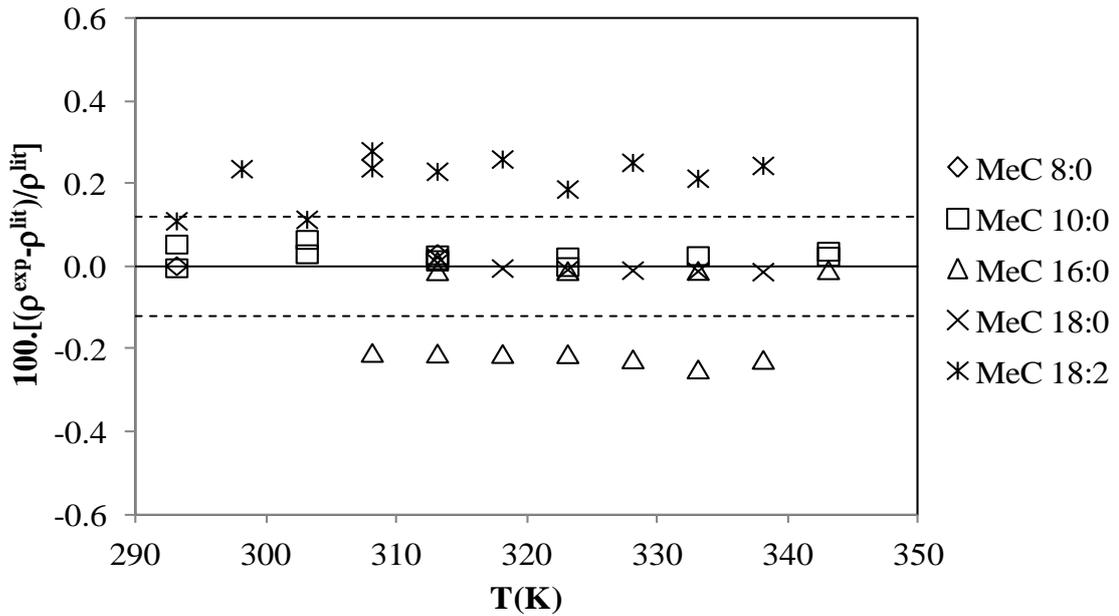


Figura 11: Desvios relativos entre as medições de massa específica analisadas neste trabalho e as observadas na literatura. As linhas pontilhadas delimitam o intervalo de confiança para os dados experimentais.

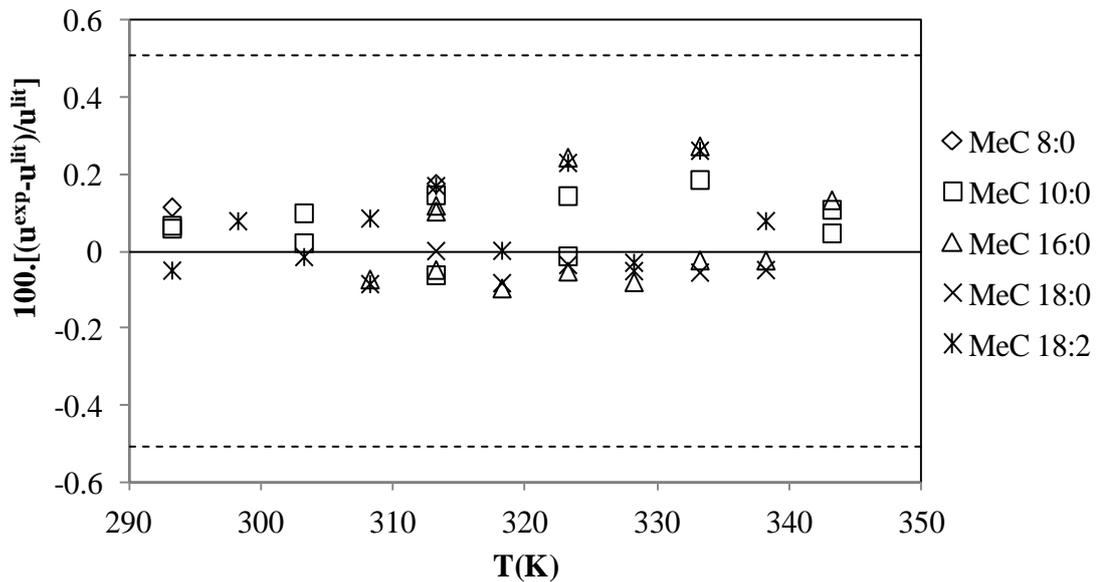


Figura 12: Desvios relativos entre as medições de velocidade do som analisadas neste trabalho e as observadas na literatura. . As linhas pontilhadas delimitam o intervalo de confiança para os dados experimentais.

Considerando os desvios de massa específica apresentados na Figura 11, pode ser observado que a maioria dos resultados encontram-se dentro do intervalo de confiança, sendo que os pontos que estão fora desta faixa, que são para as substâncias MeC16:0 e MeC18:2,

foram obtidos comparando com os dados de apenas uma referência. Entretanto, para outras referências destas mesmas substâncias, os desvios se apresentaram dentro do intervalo de incerteza.

Analisando a Figura 12, podemos observar que todos os desvios se apresentam dentro do intervalo de confiança da incerteza tipo R_L para a família dos ésteres. Com isso podemos concluir que foi validada a metodologia experimental de medição de massa específica e velocidade do som.

Além disso, a fim de avaliar o desempenho da predição do modelo atômico, foi calculada por esse modelo a velocidade do som em diferentes temperaturas para os FAME's medidos experimentalmente neste trabalho e, em seguida, foi realizada uma comparação em termos do desvio quadrático médio com o modelo de contribuição de grupos proposto por Daridon et al. (2013). Os resultados dos desvios quadráticos médios (DQM) para cada modelo são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Desvio quadrático médio para predição da velocidade do som comparando o modelo por contribuição atômica e por contribuição de grupos.

Substância	DQM ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	
	Contribuição Atômica	Modelo Daridon et al. 2013
MeC 8:0	14,5	2,6
MeC 10:0	10,7	1,7
MeC 16:0	1,0	1,0
MeC 18:0	1,5	0,7
MeC 18:2	4,8	9,1

Como pode ser observado na Tabela 12, os DQM dos modelos por contribuição atômica e de grupos apresentam valores compatíveis para os ésteres MeC 16:0 e MeC 18:0, considerando a incerteza média R_L para velocidade do som que é 2,5 m/s, conforme apresentado na Tabela 9. Para ésteres saturados menores, a diferença entre os DQM dos dois modelos é mais acentuada, sendo observados menores desvios para o modelo de Daridon et al., (2013). Contudo, para o FAME insaturado (MeC 18:2), o modelo por contribuição atômica apresentou desempenho mais satisfatório. A utilização de um banco de dados mais abrangente para o desenvolvimento do modelo de contribuição atômica pode ter contribuído para essas diferenças observadas na tabela acima. Sendo assim, a premissa de que a contribuição de um dado átomo ou grupo independe completamente do tamanho de cadeia

acarreta alguma perda de qualidade de desempenho do modelo proposto, sobretudo para cadeias menores.

3.3 Medições de massa específica e velocidade do som para componentes puros presentes em bio-óleo de pirólise rápida e avaliação do modelo atômico na predição da velocidade do som.

As medições de massa específica e velocidade do som a pressão atmosférica e em diferentes temperaturas para fenol, *o*-, *m*- e *p*-cresol, 2-metoxifenol, eugenol e salicilato de metila e a avaliação do modelo preditivo de Wada por contribuição atômica são apresentadas no Apêndice D.

Para esta avaliação, inicialmente foi calculada a constante de Wada a 25°C (Eq. 17) a partir das contribuições atômicas existentes e os resultados foram comparados com os valores obtidos a partir dos dados experimentais nesta mesma temperatura.

Para os compostos: fenol; *o*-cresol; 2-metoxifenol e eugenol, o modelo conseguiu representar razoavelmente bem a constante de Wada, entretanto para os isômeros do *o*-cresol e o salicilato de metila a diferença entre o valor calculado e o experimental apresentaram desvios maiores que a incerteza experimental observada pela literatura (incerteza tipo R_L). Para isômeros do cresol, este resultado já era esperado devido ao fato do modelo proposto ser comparado a um modelo de 1ª ordem, entretanto, para o salicilato de metila, os desvios sugerem a necessidade da criação de novos parâmetros para representar a função carboxila (-COO) ligada a um composto aromático.

O desempenho do modelo para a predição da velocidade do som destes compostos foi considerado satisfatório, sendo encontrado desvio absoluto global de 0,98%, devido ao fato de ser compatível com os desvios absolutos médios observados para modelos correlativos utilizados para o cálculo da velocidade do som de outras substâncias, que apresentam valores típicos entre 0,28 a 24,8%.

3.4 Avaliação do modelo PFP na correlação dos dados de massa específica e velocidade do som para componentes puros de bio-óleo de pirólise rápida.

No Apêndice E são apresentados os resultados da correlação dos dados de massa específica e a velocidade do som a pressão atmosférica das substâncias presentes em bio-óleo de pirólise rápida obtidas experimentalmente, utilizando o modelo de Prigogine–Flory–Patterson. Esse apêndice também mostra os mesmos resultados experimentais apresentados na sessão anterior. Entretanto, o foco desta seção é avaliar o desempenho do modelo PFP no cálculo da massa específica e velocidade do som para esses compostos analisados e compará-lo com o desempenho no cálculo de velocidade do som do modelo de Wada por contribuição atômica proposto neste trabalho.

Como podem ser observados nesse apêndice, os resultados da correlação dos dados de massa específica foram muito satisfatórios, apresentando diferenças entre esta propriedade calculada e experimental dentro da incerteza tipo R_E . Entretanto para a velocidade do som o modelo acerta os valores médios na correlação desta propriedade e erra a derivada em função da temperatura.

Além disso, foi realizada uma comparação complementar, que não consta no apêndice, observada nas Figuras 13 a 19, confrontando os resultados da velocidade do som obtidos experimentalmente e os calculados pelo modelo PFP e pelo modelo preditivo de Wada por contribuição atômica. E na Tabela 13 são apresentados os desvios quadráticos médios e os absolutos entre os dados observados e calculados para cada classe destas substâncias para ambos os modelos. Vale a pena destacar que não foi inserida a barra de erro representando o intervalo de confiança devido ao tamanho da mesma ser menor que o símbolo utilizado para demarcar as medições experimentais.

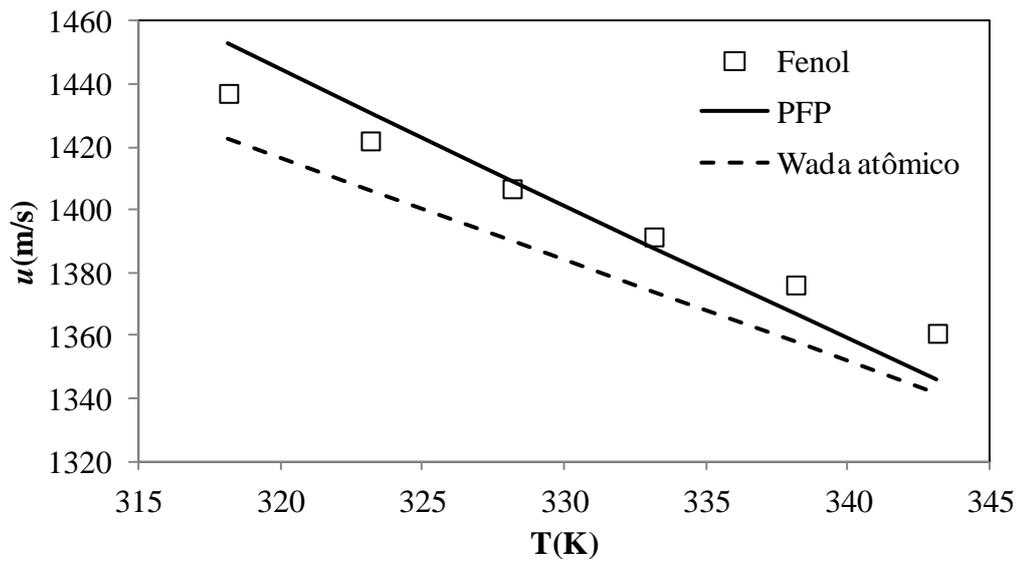


Figura 13: Velocidades do som experimental e calculadas para Fenol.

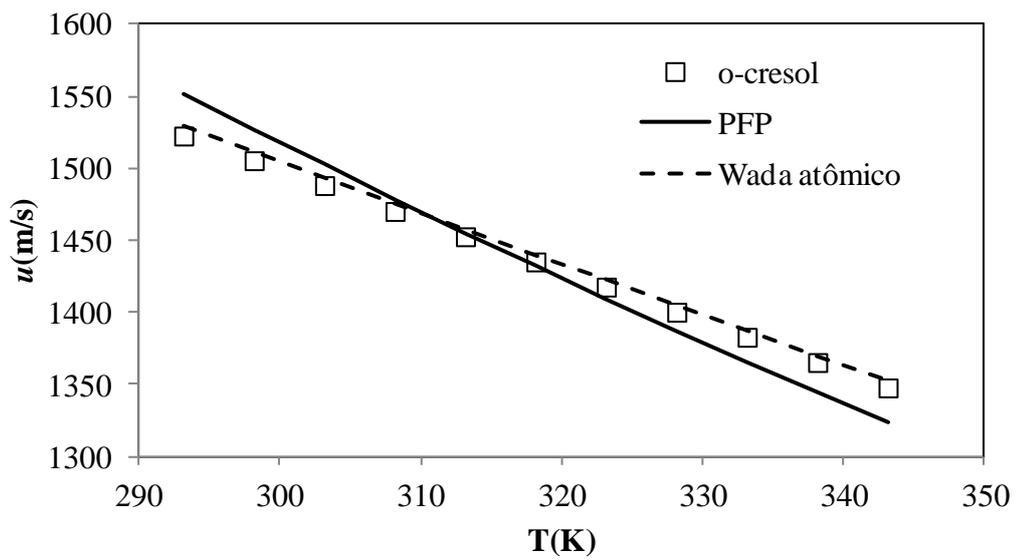


Figura 14: Velocidades do som experimental e calculadas para o-cresol.

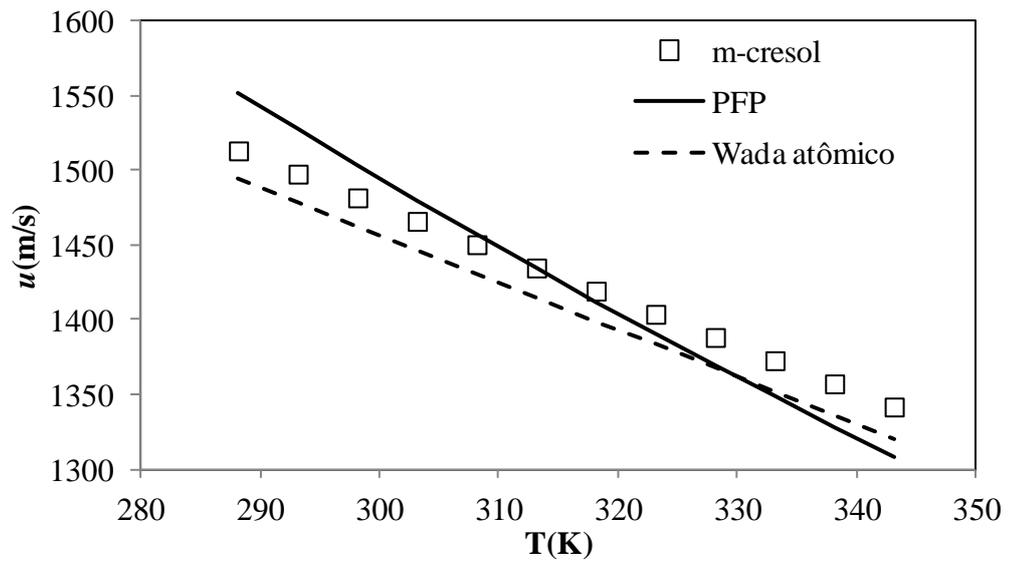


Figura 15: Velocidades do som experimental e calculadas para m-cresol.

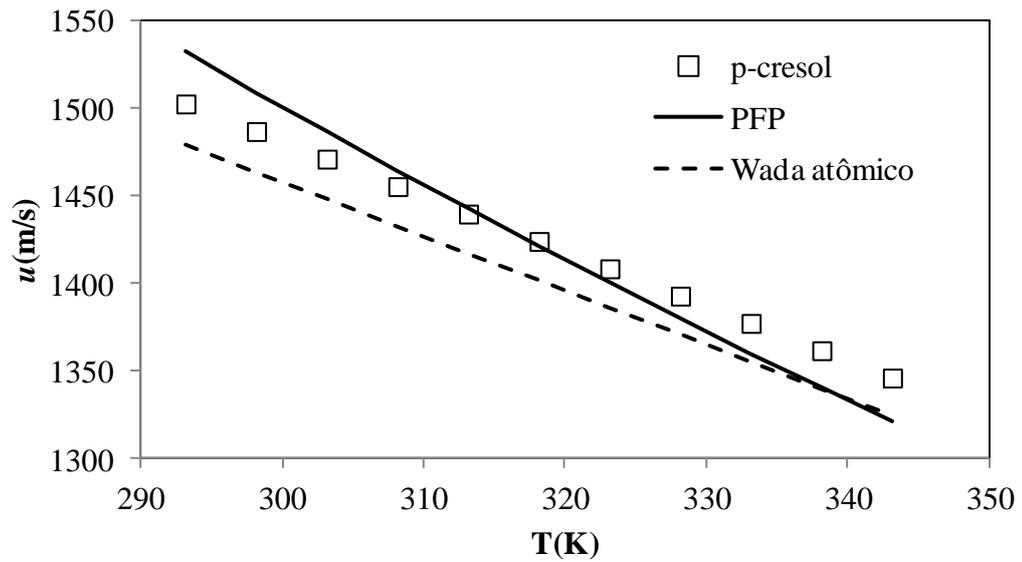


Figura 16: Velocidades do som experimental e calculadas para p-cresol.

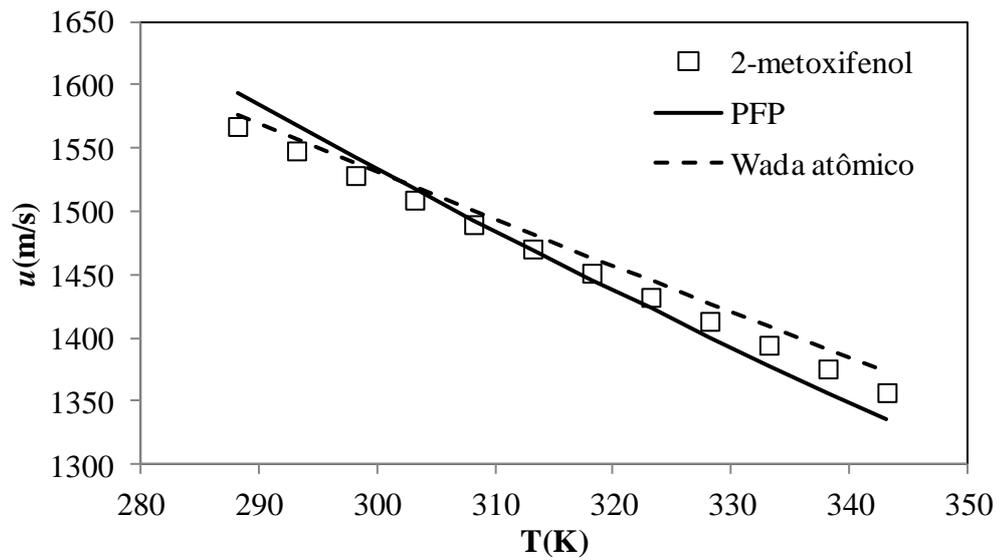


Figura 17: Velocidades do som experimental e calculadas para 2-metoxifenol.

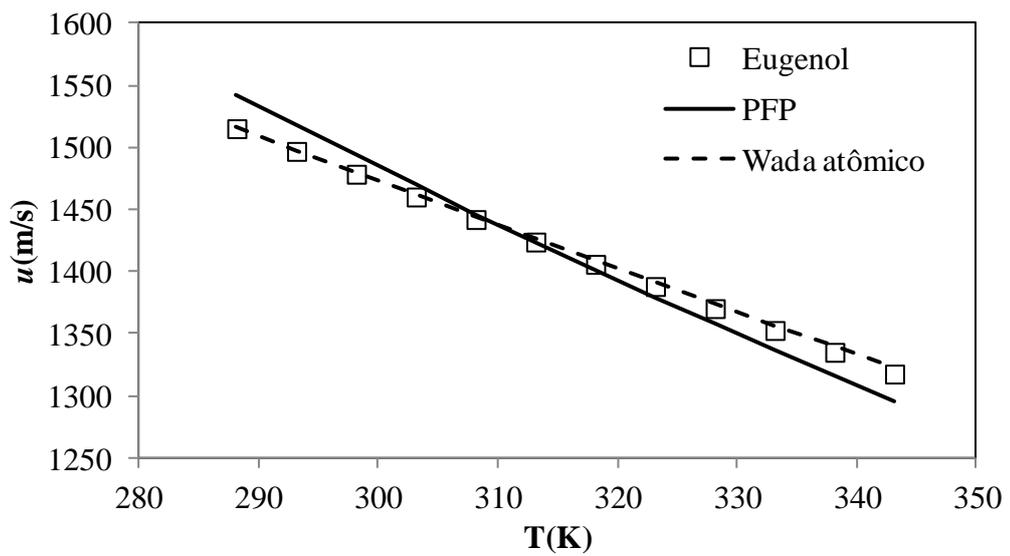


Figura 18: Velocidades do som experimental e calculadas para Eugenol.

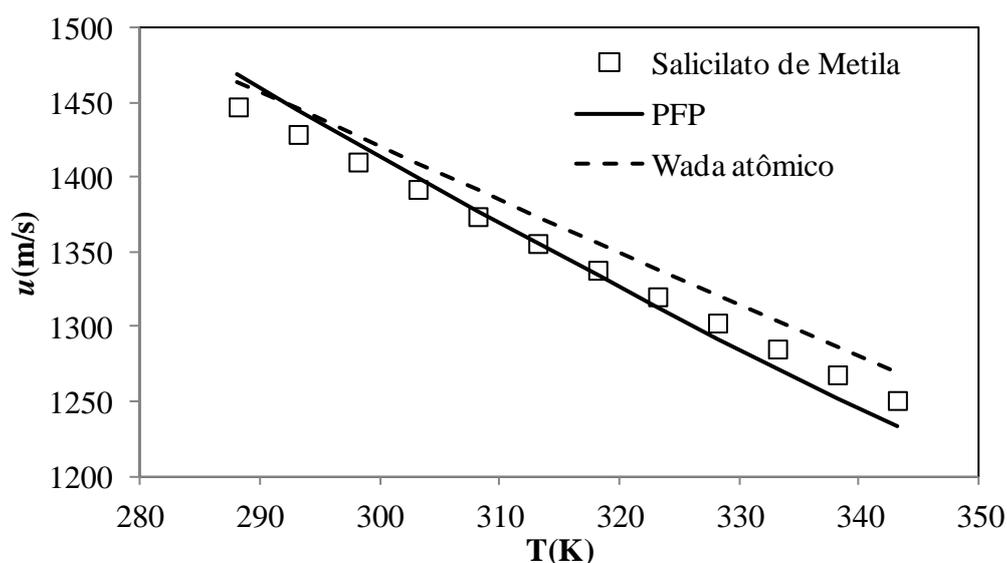


Figura 19: Velocidades do som experimental e calculadas para Salicilato de metila.

Tabela 13: Desvios quadráticos médios e os absolutos para o cálculo da velocidade do som entre o modelo de PFP e o modelo de Wada atômico.

Classes	DQM (m/s)		DAM (%)	
	PFP	Wada atômico	PFP	Wada atômico
Fenol e cresóis	16,6	17,8	1,09	1,15
Éteres fenólicos	15,3	9,0	1,00	0,52
Éster fenólico	12,5	17,9	0,80	1,33
Global	15,7	15,6	0,98	0,98

De acordo com os resultados apresentados, podemos inferir que o modelo preditivo de Wada por contribuição atômica apresenta desvios compatíveis com o modelo correlativo PFP. Entretanto, conforme pode ser observado nas Figuras 13 a 19, o modelo PFP erra sistematicamente a derivada em função da temperatura para correlação da velocidade do som em todas as substâncias. Já o modelo de Wada por contribuição atômica subestima a velocidade do som para fenol, m- e p- cresol, enquanto que para os éteres e éster fenólicos o modelo superestima esta propriedade. É importante destacar ainda que o modelo proposto nesta dissertação apresenta desvios mais baixos para a predição da velocidade do som dos componentes da classe dos éteres fenólicos do que os desvios obtidos com o modelo correlativo PFP. No entanto, ainda é possível definir novas contribuições atômicas levando o

modelo preditivo proposto a obter melhores desempenhos.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo preditivo para o cálculo da velocidade do som a pressão atmosférica para várias famílias orgânicas, incluindo as famílias presentes em biocombustíveis de primeira e segunda gerações, tais como: componentes puros presentes em biodiesel, bio-óleo de pirólise rápida e alcoóis.

O modelo foi desenvolvido baseado na constante de Wada, e para tanto, foram compilados dados de massa específica e velocidade do som a pressão atmosférica em diferentes temperaturas observados na literatura para n-alcanos, alcanos ramificados, n-alcenos, aromáticos, álcoois, éteres e ésteres, incluindo acetatos de cadeia curta, FAME e FAEE saturados e insaturados.

As constantes de Wada para a maioria das famílias foram estimadas apresentando desvios quadráticos médios poucas vezes superiores à incerteza experimental tipo R_L , que foi definida com o intuito de observar a flutuação dos dados experimentais observados na literatura para diferentes autores, com um modelo linear dependendo apenas do número de carbono. Contudo, para alguns alcanos ramificados e isômeros de posição para determinadas famílias foram observados desvios significativamente maiores do que esta incerteza. Assim, como o modelo proposto pode ser comparado a um modelo de primeira ordem, tal método não é capaz de distinguir isômeros, somente modelos de segunda ordem. Devido à escassez de dados experimentais observados na literatura aberta para as moléculas ramificadas e alguns isômeros, o modelo de segunda ordem foi descartado, e o método de contribuição atômica foi preferido, uma vez que este modelo é mais simples, exigindo menos parâmetros do que o modelo de segunda ordem.

O modelo proposto foi utilizado para correlacionar a velocidade de som de n-alcanos, n-alcenos, compostos aromáticos, alcoóis, éteres, ésteres saturados e acetatos, apresentando desvio quadrático médio de 6,7 m/s e DAM global de 0,42%, que são compatíveis, ou melhores do que desvios obtidos na literatura para outros modelos correlativos usados para o cálculo da velocidade do som para outras substâncias. A extrapolação para FAME's insaturados, FAEE saturados e insaturados levaram a desvios menores do que o obtido na estimação de parâmetros, mostrando a qualidade e a eficiência de modelo proposto.

O modelo de contribuição de grupo proposto por Daridon et al. (2013) não foi capaz de prever bem a velocidade do som para o banco de dados utilizados neste trabalho, devido

ao fato de sua base de dados apresentar tamanho de cadeia mais estreita. Logo, um banco mais amplo é necessário para o cálculo desta propriedade.

O presente trabalho observou a necessidade de novas medições de velocidade do som de substâncias químicas puras presentes em quantidades consideráveis em biodiesel e bio-óleo de pirólise rápida. Neste contexto, foram realizadas medições de massa específica e velocidade do som a pressão atmosférica e várias temperaturas para cinco FAME's, tais como: MeC 8:0, MeC 10:0, MeC 16:0, MeC 18:0 e MeC 18:2, que são componentes puros presentes em biodiesel. Além disso, foram apresentadas medições de sete componentes puros presentes em quantidades consideráveis em bio-óleo de pirólise rápida, que são: fenol, o-, m- e p-cresol, 2-metoxifenol, eugenol e salicilato de metila.

A fim de se avaliar o modelo de Wada por contribuição atômica para novas famílias foi realizada a extensão da predição da velocidade do som para os componentes puros presentes em bio-óleo de pirólise rápida estudados neste trabalho. Os resultados dos desvios entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo apresentados se mostraram satisfatórios em comparação aos desvios típicos de modelos correlativos observados na literatura para o cálculo da velocidade do som para outras substâncias.

O modelo PFP foi utilizado para correlacionar os dados experimentais obtidos para componentes puros presentes em bio-óleo de pirólise rápida. Para a correlação com os dados de massa específica o modelo apresentou resultados muito satisfatórios. Para a velocidade do som, além de serem comparados com os dados experimentais, os resultados do modelo PFP foram confrontados com os observados na predição do modelo de contribuição atômica, sendo observados desvios globais semelhantes entre os dois modelos. Entretanto o modelo PFP erra sistematicamente o cálculo da derivada da velocidade do som em função da temperatura, enquanto não foi observada uma tendência nos desvios para o modelo preditivo. Além disso, ainda é possível definir novas contribuições atômicas levando o modelo preditivo proposto a obter melhores desempenhos.

5 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

São apresentadas algumas sugestões para a continuidade da linha de pesquisa:

1. Realizar uma avaliação mais detalhada do efeito da temperatura sobre a constante de Wada.
2. Aplicar o modelo atômico a um maior número de famílias orgânicas, tais como: compostos naftênicos, cetonas, ésteres e éteres aromáticos e outras famílias pertencentes ao bio-óleo de pirólise rápida, para avaliar se há necessidade de criar novos parâmetros de contribuição atômica.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, M. B. B. de. *Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gás-óleo em craqueamento catalítico*. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, RJ, Brasil, 2008.

ANITESCU, G., BRUNO, T. J. Fluid properties needed in supercritical transesterification of triglyceride feedstocks to biodiesel fuels for efficient and clean combustion – A review. *J. of Supercritical Fluids*, v.63, p. 133–149, 2012.

ATABANI, A. E., SILITONGA, A. S., BADRUDDIN, I. A., MAHLIA T. M. I., MASJUKI, H. H., MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, n. 4, p. 2070-2093, 2012.

ATADASHI, I. M., AROUA, M. K., AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: a review. *Renewable Energy*, v. 36, p. 437–43, 2011.

BHATIA, S. C., RANI, R., BHATIA, R. Densities, Speeds of Sound, and Refractive Indices of Binary Mixtures of Decan-1-ol with Anisole, o-Cresol, m-Cresol, and p-Cresol at T = (298.15, 303.15, and 308.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 56, p. 1669–1674, 2011a.

BHATIA, S. C., RANI, R., BHATIA, R., ANAND, H. Volumetric and ultrasonic behaviour of binary mixtures of 1-nonanol with o-cresol, m-cresol, p-cresol and anisole at T = (293.15 and 313.15) K. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 43, p. 479–486, 2011b.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, v. 91, p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, p. 68-94, 2012.

BRIDGWATER, A. V., PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. *Ren. and Sust. Energy Reviews*, v. 4, p. 1-73, 2000.

BRIDGWATER, T. Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 86, n. 12, p. 1755-1768, 2006.

BRUNO, T. J., HUBER, M. L., LAESECKE, A., LEMMON, E. W., PERKINS, R. A. Thermochemical and Thermophysical Properties of JP-10. NISTIR 6640, Physical and Chemical Properties Division Chemical Science and Technology Laboratory 325 Broadway Boulder, CO 80305, National Institute of Standards and Technology (NIST), 2006.

CORTEZ, L. A. B., LORA, E. E. S., GÓMEZ, E. O. Biomassa para energia. São Paulo: UNICAMP, 2008.

DARIDON J. L.; COUTINHO, J. A. P.; IBRAHIMA, E. H.; PAREDES, M. L. L. Novel data and a group contribution method for the prediction of the speed of sound and isentropic compressibility of pure fatty acids methyl and ethyl esters. *Fuel*, v. 105, p. 466-470, 2013.

FREITAS, S. V. D., PAREDES, M. L. L., DARIDON, J. L., LIMA, A. S., COUTINHO, J. A. P. Measurement and prediction of the speed of sound of biodiesel fuels. *Fuel*, v. 103, p. 1018–1022, 2013.

GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. P. Estimation of speed of sound of ionic liquids using surface tensions and densities: A volume based approach. *Fluid Phase Equilibria*, v. 267, p. 188–192, 2008.

GOODWIN, A. R. H., MARSH, K. N., WAKEHAM, W. A. Measurement of the thermodynamic properties of single phases. *Experimental Thermodynamics*, volume VI, IUPAC, Elsevier, 2003.

GOUW, T., VLUGTER, J. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 41, p. 524-526, 1964.

HOEKMAN, S. K., BROCH, A., ROBBINS, C., CENICEROS, E., NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 143–169, 2012.

HOEKMAN, S. K., ROBBINS, C. Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions. *Fuel Proc. Tech.*, v. 96, p. 237–249, 2012.

KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, n. 3, p. 364–373, 2010.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de Biodiesel. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

LAFITTE, T., BESSIERES, D., PIÑEIRO, M. M., DARIDON, J. L. Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach. *J. Chem. Phys.*, v. 124, p. 024509, 2006.

LAFITTE, T., PINEIRO, M. M., DARIDON, J. L., BESSIERES, D. A Comprehensive Description of Chemical Association Effects on Second Derivative Properties of Alcohols through a SAFT-VR Approach. *J. Phys. Chem. B*, v. 111, p. 3447–3461, 2007.

MACHEFER, S., SCHNITZLEIN, K. Inline Concentration Monitoring of Binary Liquid Mixtures in the Presence of a Dispersed Gas Phase with a Modified Speed of Sound Immersion Probe. *Chem. Eng. Technol.*, v. 30, n. 10, p. 1381–1390, 2007.

MALEK, N. I., IJARDAR, S. P., MASTER, Z. R., OSWAL, S. B. Temperature dependence of densities, speeds of sound, and derived properties of cyclohexylamine + cyclohexane or benzene in the temperature range 293.15–323.15K. *Thermochimica Acta*, v. 547, p. 106–119, 2012.

MOHAN, D., PITTMAN, C. U., JR., STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 848–889, 2006.

NAIK, S. N., GOUD, V. V., ROUT, P. K., DALAI, A. K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renew. and Sust. Energy Reviews*, v. 14, p. 578–597, 2010.

NARENDRA, K., SRINIVASU, C., FAKRUDDIN, S., NARAYANAMURTHY, P. Excess parameters of binary mixtures of anisaldehyde with o-cresol, m-cresol and p-cresol at T = (303.15, 308.15, 313.15, and 318.15) K. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 43, p. 1604–1611, 2011.

NDIAYE, E. H. I., NASRI, D., DARIDON, J. L. Speed of Sound, Density, and Derivative Properties of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters under High Pressure: Methyl Caprate and Ethyl Caprate. *J. Chem. Eng. Data*, v. 57, p. 2667–2676, 2012.

NJEH, C. F., HANS, D., WU, C., KANTOROVICH, E., SISTER, M., FUERST, T., GENANT, H. K. An in vitro investigation of the dependence on sample thickness of the speed of sound along the specimen. *Medical Engineering & Physics*, v. 21, p. 651–659, 1999.

NJEH, C. F., RICHARDS, A., BOIVIN, C. M., HANS, D., FUERST, T., GENANT, H. K. Factors Influencing the Speed of Sound Through the Proximal Phalanges. *Journal of Clinical Densitometry*, v. 2, n. 3, p. 241–249, 1999.

OTT, L. S., HUBER, M. L., BRUNO, T. J. Density and Speed of Sound Measurements on Five Fatty Acid Methyl Esters at 83 kPa and Temperatures from (278.15 to 338.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 53, p. 2412–2416, 2008.

PAREDES, M. L. L., REIS, R. A., SILVA, A. A., SANTOS, R. N. G., RIBEIRO, M. H. A., AYRES, P. F. Thermodynamic modeling and experimental speeds of sound, densities, and refractive indexes of (tetralin + n-dodecane). *J. Chem. Thermodynamics*, v. 54, p. 377–384, 2012.

PAREDES, M. L. L., REIS, R. A., SILVA, A. A., SANTOS, R. N. G., SANTOS, G. J. Densities, Sound Velocities, and Refractive Indexes of Tetralin + n-Hexadecane at (293.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15, and 343.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 56, p. 4076–4082, 2011.

PAREDES, M. L. L., REIS, R. A., SILVA, A. A., SANTOS, R. N. G., SANTOS, G. J., RIBEIRO, M. H. A., XIMANGO, P. B. Densities, sound velocities, and refractive indexes of (tetralin + n-decane) and thermodynamic modeling by Prigogine–Flory–Patterson model. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 45, p. 35–42, 2012.

PARVEEN, S., SHUKLA, D., SINGH, S., SINGH, K.P., GUPTA, M., SHUKLA, J. P. Ultrasonic velocity, density, viscosity and their excess parameters of the binary mixtures of tetrahydrofuran with methanol and o-cresol at varying temperatures. *Applied Acoustics*, v. 70, p. 507-513, 2009.

PARVEEN, S., SINGH, S., SHUKLA, D., SINGH, K. P., GUPTA, M., SHUKLA, J. P. Molecular interaction study of binary mixtures of THF with Methanol and o-cresol: An optical and ultrasonic study. *Acta Phys. Pol. A.*, v. 116, p. 1011-1017, 2009.

PLANTIER, F., DARIDON, J. L., LAGOURETTE, B., BONED, C. Isentropic thermophysical properties of pure n-paraffins as a function of temperature and chain length. *High Temperatures - High Pressures*, v. 32, p. 305 – 310, 2000.

PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, E. G., AZEVEDO, E. G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 3rd Edition. Prentice Hall, 864 páginas, 1999.

QUEIMADA, A. J., COUTINHO, J. A. P., MARRUCHO, I. M., DARIDON, J. L. Corresponding-States Modeling of the Speed of Sound of Long-Chain Hydrocarbons. *International Journal of Thermophysics*, v. 27, n. 4, p. 1095-1109, 2006.

SANTHI, N., SABARATHINAM, P. L., EMAYAVARAMBAN, M., GOPI, C., MANIVANNAN, C. Molecular Interaction Studies in Binary Liquid Mixtures from Ultrasonic Data. *E-Journal of Chemistry*, v. 7, p. 648-654, 2010.

TAT, M. E., VAN GERPEN, J. H. Measurement of Biodiesel Speed of Sound and Its Impact on Injection Timing: Final Report Subcontractor's Report to National Renewable Energy Laboratory; Golden, CO, 2003.

TSIERKEZOS, N. G., MOLINOU, I. E. Thermodynamic investigation of methyl salicylate/1-pentanol binary system in the temperature range from 278.15 K to 303.15 K. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 39, p. 1110–1117, 2007.

VILLIERS, A. J., SCHWARZ, C. E., BURGER, A. J., KONTOGEORGIS, G. M. Evaluation of the PC-SAFT, SAFT and CPA equations of state in predicting derivative properties of selected non-polar and hydrogen-bonding compounds. *Fluid Phase Equilibria*, v. 338, p. 1–15, 2013.

WADA, Y. On the relation between compressibility and molal volume of organic liquids. *J. Phys. Soc. Japan*, v. 4, p. 280–283, 1949.

APÊNDICE A

Estudo sobre composições e propriedades
termodinâmicas de bio-óleos de pirólise

Artigo publicado no XIX Congresso Brasileiro de Engenharia
Química – COBEQ 2012, Búzios, RJ.

APÊNDICE B

An atomic contribution model for the
prediction of speed of sound

Artigo a ser submetido à revista *Fluid Phase Equilibria*

APÊNDICE C

Application of the Wada's Group Contribution
method to the prediction of the speed of sound of
biodiesel

Artigo publicado na revista *Energy & Fuels*

APÊNDICE D

Prediction of speed of sound by an atomic
contribution model and measurements for
pyrolysis bio-oil compounds

Artigo a ser submetido ao Congresso *Properties and Phase Equilibria
for Product and Process Design 2013*

APÊNDICE E

Experimental densities and speeds of sound of
substituted phenols and their modeling with the
PFP model

Artigo a ser submetido à revista *Journal of Chemical & Engineering
Data*