



Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Faculdade de Engenharia Química – FEQ

DÉBORA COSTA DO NASCIMENTO

MODELAGEM E IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA DE MODELOS
TERMODINÂMICOS PARA A PREDIÇÃO DE PONTO DE FULGOR DE MISTURAS DE
BIOCOMBUSTÍVEIS E HIDROCARBONETOS

CAMPINAS – SP

2020

DÉBORA COSTA DO NASCIMENTO

MODELAGEM E IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA DE MODELOS
TERMODINÂMICOS PARA A PREDIÇÃO DE PONTO DE FULGOR DE MISTURAS DE
BIOCOMBUSTÍVEIS E HIDROCARBONETOS

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do título
de Mestra em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Mariana Conceição da Costa

Co-orientador: Dr. Antonio Marinho Barbosa Neto

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA DÉBORA
COSTA DO NASCIMENTO E ORIENTADA
PELA PROFA. DRA. MARIANA
CONCEIÇÃO DA COSTA.

CAMPINAS – SP

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

N17m Nascimento, Débora Costa do, 1992-
Modelagem e implementação numérica de modelos termodinâmicos para a
predição de ponto de fulgor de misturas de biocombustíveis e hidrocarbonetos /
Débora Costa do Nascimento. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Mariana Conceição da Costa.

Coorientador: Antonio Marinho Barbosa Neto.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Engenharia Química.

1. Ponto de fulgor. 2. Modelagem termodinâmica. 3. Biodiesel. 4.
Hidrocarbonetos. I. Costa, Mariana Conceição da, 1977-. II. Barbosa Neto,
Antonio Marinho, 1989-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Modeling and numerical implementation of thermodynamic models
for flash point prediction of mixtures involving biofuels and hydrocarbons

Palavras-chave em inglês:

Flash point

Thermodynamic models

Biodiesel

Hydrocarbons

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Mariana Conceição da Costa [Orientador]

Rogério Gonçalves dos Santos

Ronaldo Gonçalves dos Santos

Data de defesa: 27-07-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-2705-7827>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1824263347966968>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dissertação de Mestrado defendida por Debora Costa do Nascimento aprovada em 27 de julho de 2020 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Profa. Dra. Mariana Conceição da Costa - Presidente e Orientadora
FEQ / UNICAMP
Videoconferência

Prof. Dr. Rogerio Gonçalves dos Santos
FEM / UNICAMP
Videoconferência

Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos
Fundação Educacional Inaciana Padre Saboia de Medeiros
Videoconferência

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Eliete e Daniel e à minha irmã Daniella pelo apoio incondicional em todos os momentos que me conduziram à escrita desta dissertação.

À professora Dra. Mariana Conceição da Costa, minha orientadora, e ao meu co-orientador professor Dr. Antonio Marinho pela oportunidade que me possibilitou realizar este estudo, e pelos ensinamentos, paciência e dedicação, que criaram um ambiente de aprendizado descontraído e proveitoso.

Aos membros da banca Prof. Dr. Rogério Gonçalves dos Santos e Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos por suas observações, sugestões e contribuições.

Aos meus primos Noeli, Marcolino, Heitor e Artur pelo apoio, amizade e generosidade, que fizeram de Indaiatuba minha segunda casa.

Aos meus colegas de laboratório Rafael, Ludmila, Túlio, Fernanda, Filipe e Julcelly pela amizade, auxílio e risadas, que tornaram meus dias mais leves.

À Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas e à Universidade do Estado de Santa Catarina pela infraestrutura e apoio financeiro que me permitiram realizar este estudo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O Brasil é referência mundial quando o assunto é biocombustíveis. Hoje em dia, o biodiesel já é obrigatoriamente adicionado ao óleo diesel que abastece o transporte de cargas no país, e o etanol à gasolina. Para garantir a segurança durante a produção, transporte e armazenamento tanto de biocombustíveis quanto do combustível convencional é necessário conhecer uma série de propriedades termodinâmicas. O ponto de fulgor é uma dessas propriedades, sendo essencial a sua determinação, pois está relacionada à inflamabilidade do material. Quanto mais alto o ponto de fulgor, menor o perigo de incêndios e explosões. Apesar de importantes, dados de pontos de fulgor de misturas são escassos na literatura. Neste sentido, o objetivo deste estudo foi obter uma ferramenta de cálculo de ponto de fulgor através da implementação de modelos termodinâmicos capazes de prever pontos de fulgor de misturas dos ésteres etílicos e metílicos, substâncias que compõem o biodiesel, e de misturas dos ésteres com etanol e hidrocarbonetos, culminando na predição do ponto de fulgor de biocombustíveis e misturas destes com etanol ou combustíveis derivados do petróleo. Duas abordagens baseadas em modelos de pressão de vapor para cálculo do FP foram implementadas. Uma delas leva em conta a descrição do equilíbrio líquido-vapor pela abordagem gamma-phi, enquanto a outra segue a abordagem phi-phi. A implementação dos modelos foi feita com linguagem de programação VBA (*Visual Basic*). O algoritmo obtido, o *FLAMMA (FLAsh point Multicomponent: Methods and Algorithm)*, permite calcular o ponto de fulgor de misturas considerando a não-idealidade da fase líquida por meio do modelo Ideal, dos modelos de coeficiente de atividade de Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC original, UNIFAC modificado Dortmund e NIST-UNIFAC, e da equação de Peng-Robinson (78). Além disso, o programa permite realizar ajuste de parâmetros de interação a partir de dados de ponto de fulgor e conta com uma base de dados que inclui propriedades e parâmetros de 60 substâncias. O *FLAMMA* foi validado através da comparação de valores preditos com dados da literatura e com dados determinados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Equilíbrio de Fases (LEF) usando métodos estatísticos. Um total de 109 sistemas (758 pontos experimentais) envolvendo principalmente biocombustíveis e hidrocarbonetos foram avaliados. Em geral, observou-se conformidade entre valores experimentais e preditos pelo *FLAMMA*, com RMSE médio inferior a 1,51 K para sistemas binários formados por ésteres, RMSE de no máximo 4,8 K para sistemas formados por biodiesel, diesel e álcoois e de no máximo 3,85 K para sistema formados por dodecano + éster, considerando o modelo UNIFAC original, por exemplo.

ABSTRACT

When it comes to biofuels, Brazil stands out in comparison to most countries in the world. Today, biodiesel is mandatorily added to the petro-diesel that supplies cargo transportation in the country, while ethanol is added to gasoline. In order to guarantee safe production, transportation, and storage of biofuels, as well as petroleum fuel, it is necessary to have information on a series of chemical physical properties. Flash Point is one of them, and its measurement is quite important since it is related to the liquid's flammability. Higher Flash Point values imply lower fire hazard. Although there is need for Flash Point data of mixtures, those are still scarce in the literature. In this sense, the aim of this study was to create a tool capable of predicting Flash Points of mixtures containing either Fatty Acid Methyl Esters (FAMES) or Fatty Acid Ethyl Esters (FAEEs), substances that compose biodiesel, and mixtures of FAMES or FAEEs with ethanol and hydrocarbons, resulting on the prediction of biofuel blends Flash Points. Two approaches based on vapor pressure models for flash point calculation were implemented. One of them accounts for vapor liquid equilibrium description through a gamma-phi approach, while the other one follows a phi-phi approach. The implementation of the models was done in VBA (*Visual Basic*) programming language. The algorithm *FLAMMA* (*FLash point Multicomponent: Methods and Algorithm*) allows flash point calculation of mixtures considering liquid phase non idealities through activity coefficient models, such as Wilson's, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, UNIFAC-Dortmund, and NIST-UNIFAC and Peng-Robinson's (78) equation. Besides, the algorithms allow parameter adjustment from flash point data and contains a database which includes properties and parameters of 60 substances. *FLAMMA* was validated through comparison between predicted values and Flash Point data from the literature and from LEF's database. Overall, 109 systems (758 experimental points) involving especially biofuels and hydrocarbons were evaluated. In general, conformity between predicted and experimental values was observed, with average RMSEs lower than 1.51 K for fatty acid ethyl and methyl esters binary systems, maximum RMSE of 4.8 K for biodiesel + diesel + alcohol systems, and maximum RMSE of 3.85 K for dodecane + ester systems, considering the UNIFAC model, for example.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Algoritmo para predição de FP de misturas pelo modelo de Liaw em diagrama de blocos.....	41
Figura 2: Algoritmo em diagrama de blocos para cálculo do FP pelo modelo de Liaw com método de Newton.....	55
Figura 3. Representação das funções do programa FLAMMA.....	58
Figura 4. Valores preditos pelo FLAMMA pelo modelo Ideal versus valores experimentais para sistemas binários contendo ésteres metílicos.	67
Figura 5. Valores preditos pelo modelo Ideal versus experimentais para biodieseis metílicos.	72
Figura 6. Valores preditos versus experimentais para sistemas binários formados por ésteres etílicos de ácidos graxos saturados. o sistema destacado pelo símbolo □ é composto por octanoato de etila e estearato de etila.	75
Figura 7. FP experimental e calculado (modelos UNIFAC, UNIFAC-Do e NIST-UNIFAC) de sistemas binários formados por etanol + éster etílico.....	76
Figura 8. RMSEs entre valores calculados e experimentais para os sistemas etanol + éster etílico.	79
Figura 9. FP experimental e calculado (modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC) de sistemas binários formados por etanol + éster etílico.	80
Figura 10. Valores preditos (modelo Ideal-FLAMMA) e experimentais de FP para sistemas binários formados por dodecano + éster etílico saturado (Cx:y, com x = tamanho da cadeia carbônica do ácido graxo e y = número de insaturações).....	84
Figura 11. Valores preditos (modelo Ideal-FLAMMA) e experimentais de FP para os sistemas dodecano + oleato de etila e dodecano + linoleato de etila.	84
Figura 12. Valores preditos (modelo Ideal) e experimentais de FP para os sistemas dodecano + metil octanoato, dodecano + metil decanoato e dodecano + metil laurato.....	85
Figura 13. FPs de sistemas álcool + hidrocarboneto. Dados experimentais da literatura e curvas de FP preditas pelo FLAMMA.	87

Figura 14. FPs calculados com parâmetros de interação da literatura e dados experimentais dos sistemas octano + 1-butano, octano + 2-butanol, octano + etanol e octano + 1-propanol.	90
Figura 15. FPs preditos e experimentais (Dados do LEF) dos sistemas etanol + dodecano, etanol + tetradecano e etanol + hexadecano.	91
Figura 16. FPs preditos e experimentais de sistemas formados por B5 + álcoois.....	94
Figura 17. FPs preditos (FLAMMA) e experimentais (da literatura) dos outros tipos de sistemas	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. RMSEs (K) entre valores preditos pelo FLAMMA e valores experimentais de sistemas binários formados por ésteres metílicos.....	66
Tabela 2. Composições dos biodieseis metílicos avaliados em % mássica, conforme apresentados na literatura.	69
Tabela 3. Composições normalizadas em fração molar dos biodieseis metílicos avaliados.	69
Tabela 4. FPs de ésteres metílicos puros.	70
Tabela 5. FPs experimentais e preditos (FLAMMA) dos biodieseis metílicos.....	70
Tabela 6. Composição molar de biodieseis etílicos.....	73
Tabela 7. FPs experimentais e calculados de biodieseis etílicos.....	73
Tabela 8. MAEs entre valores preditos e observados para biodieseis etílicos.	74
Tabela 9. RMSEs (K) entre valores preditos (modelo Ideal) e experimentais de sistemas binários formados por ésteres etílicos de ácidos graxos saturados.	75
Tabela 10. RMSEs entre valores calculados (modelos UNIFAC, UNIFAC-Do e NIST-UNIFAC) e experimentais do conjunto de dados de validação de sistemas etanol + éster etílico.	78
Tabela 11. Parâmetros de interação ajustados para sistemas etanol + éster etílico.	78
Tabela 12. Coeficientes de determinação obtidos a partir do cálculo do FP com parâmetros de interação ajustados para os modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC.....	79
Tabela 13: RMSEs calculados para cada modelo nos sistemas dodecano + éster etílico.	83
Tabela 14. RMSEs calculados para cada modelo nos sistemas dodecano + éster etílico (FLAMMA).	83
Tabela 15. RMSEs (K) entre valores preditos e experimentais de sistemas formados por dodecano + éster metílico.	86
Tabela 16. RMSEs (K) entre valores preditos e experimentais dos sistemas formados por hidrocarbonetos + álcoois.....	88

Tabela 17. Parâmetros de interação ajustados pelo FLAMMA/Solver a partir de dados de FP da literatura entre hidrocarbonetos e álcoois.	88
Tabela 18. AAREs (%) entre valores calculados com parâmetros da Tabela 17 e dados experimentais da fração molar do vapor de sistemas formados por hidrocarbonetos + álcoois.	89
Tabela 19. RMSEs entre valores calculados e experimentais. Parâmetros de interação da literatura (ELV isobárico 101,3 kPa).....	90
Tabela 20. RMSEs (K) entre valores preditos e experimentais para os sistemas etanol + dodecano, etanol + tetradecano e etanol + hexadecano.....	92
Tabela 21. Composição em fração molar (%) do B5 considerado no cálculo do FP dos sistemas formados por B5 + álcool.	93
Tabela 22. RMSEs entre valores preditos pelo FLAMMA e experimentais.....	95
Tabela 23. AAREs (% de Kelvin) entre valores preditos e experimentais dos sistemas B5 + álcoois.....	95
Tabela 24. AAREs (% de Celsius) entre valores preditos e experimentais dos sistemas B5 + álcoois.....	96
Tabela 25. Composições molares e FPs experimentais e calculados para sistemas compostos por hidrocarbonetos.	98
Tabela 26. RMSEs entre valores calculados (FLAMMA) e experimentais (da literatura) de sistemas binários classificados como outros tipos de sistemas.	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AARE	<i>Average Absolute Relative Error</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BOP	Biodiesel de Óleo de Palma
BOR	Biodiesel de Óleo de Rícino
COSMO-RS	<i>Conductor-like Screening Model for Realistic Solvation</i>
COSMO-SAC dsp	<i>Conductor-like Screening Model-Segment Activity Coefficient (dispersive)</i>
COSMO-SAC	<i>Conductor-like Screening Model-Segment Activity Coefficient</i>
CPA	<i>Cubic Plus Association</i>
DDB	<i>Dortmund Data Bank</i>
DIPPR	<i>Design Institute for Physical Properties</i>
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
FLAMMA	<i>FLAsh point Multicomponent: Methods and Algorithm</i>
FP	<i>Flash Point</i>
GHS	<i>Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals</i>
HRD	<i>Hydroprocessed Renewable Diesel</i>
LEF	Laboratório de Equilíbrio de Fases
LII	Limite Inferior de Inflamabilidade
MAE	<i>Mean Absolute Error</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NRTL	<i>Non-Random Two-Liquid</i>
NRTL-NRF	<i>Non-Random Two-Liquid-Non-Random Factor</i>
OF	<i>Objective Function</i>
QSPR	<i>Quantitative Structure Property Relationship</i>
RMSE	<i>Root Mean Square Error</i>
SIP	<i>Synthesized Isoparafin</i>

UNIFAC	<i>UNIQUAC Functional Groups Activity Coefficients</i>
UNIQUAC	<i>Universal Quasichemical</i>
VBA	<i>Visual Basic</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

y_i	fração molar da espécie química i na fase vapor	
x_i	fração molar da espécie i na fase líquida	
x_{ij}	fração molar de espécies i ao redor de espécies j na fase líquida	
γ_i	coeficiente de atividade da espécie i	
$\hat{\phi}_i^v$	coeficiente de fugacidade da espécie i na fase vapor	
$\hat{\phi}_i^l$	coeficiente de fugacidade da espécie i na fase líquida	
$\phi_i^{L,sat}$	coeficiente de fugacidade da espécie i na fase líquida na saturação	
V_i^L	volume molar da espécie i na fase líquida	cm ³ /mol
P	Pressão	Pa
P_i^{sat}	pressão de saturação da espécie i	Pa
$P_{i,FP}^{Sat}$	pressão de saturação da espécie i no FP	Pa
T	Temperature	K
R	constante dos gases	J/K.mol
LLI_i	limite inferior de inflamabilidade da espécie i	
LLI_T	limite inferior de inflamabilidade de uma substância pura a uma temperatura T	
$LLI_{25^\circ C}$	limite inferior de inflamabilidade de uma substância pura a 25 °C	
T_{eb}	temperatura de ebulição	K
T_{ci}	temperatura crítica da espécie i	K
T_{ri}	temperatura reduzida da espécie i	K
ω_i	fator acêntrico da espécie i	
ΔH_{vap}	entalpia de vaporização	J/mol
M_i	massa molar da espécie i	g/mol
Ω_{ij}	fator de ponderação	

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	17
2.	OBJETIVOS	21
2.1.	Objetivo Geral	21
2.2.	Objetivos Específicos	21
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1.	Modelos de Pressão de Vapor	22
3.2.	Modelos Empíricos.....	33
3.3.	Quantitative Structure-Property Relationships (QSPR)	37
3.4.	Softwares para predição de FP	39
4.	METODOLOGIA	40
4.1.	Metodologia Geral.....	40
4.2.	Modelos de Pressão de Vapor	42
4.3.	Modelos de Composição Local para a Energia de Gibbs em Excesso	44
4.3.1.	Modelo de Wilson	45
4.3.2.	NRTL	46
4.3.3.	UNIQUAC	48
4.3.4.	UNIFAC	49
4.4.	Equação de Peng-Robinson: Abordagem ϕ - ϕ	51
4.5.	Método de Newton	53
4.6.	Ajuste de Parâmetros	57
4.7.	FLAMMA.....	57
4.8.	Análise de Resultados.....	58
4.9.	Dados empregados na validação do FLAMMA	60
4.9.1.	Banco de dados de FP de substâncias puras.....	63
4.9.2.	Banco de dados de constantes de Antoine	63

4.9.3. Banco de dados de parâmetros de interação.....	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1. Biodiesel	65
5.2. Biodiesel + álcool etílico	76
5.3. Biodiesel + hidrocarbonetos	82
5.4. Álcoois + hidrocarbonetos.....	86
5.5. Biodiesel + álcoois + hidrocarbonetos	93
5.6. Hidrocarbonetos	97
5.7. Outros tipos de sistemas	98
6. CONCLUSÃO	102
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
8. PUBLICAÇÕES	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107
APÊNDICE A: Manual do <i>FLAMMA</i>	116
APÊNDICE B: Substâncias disponíveis na base de dados do <i>FLAMMA</i>	131
APÊNDICE C: Constantes de Antoine disponíveis no <i>FLAMMA</i>	133

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Grande parte do abastecimento mundial de energia é provido por combustíveis fósseis, sobretudo o petróleo. Isso é um tanto problemático, porque o petróleo é uma fonte de energia não renovável. Além disso, sua queima libera uma série de gases poluentes para a atmosfera. Outra desvantagem é a grande instabilidade dos preços e do mercado. Assim, torna-se interessante buscar outras fontes de energia que sejam renováveis e causem menos dano ao meio ambiente.

Dentre as fontes de energia renovável, a biomassa pode ser uma boa alternativa para minimizar alguns dos atuais problemas relacionados à forte dependência que o mundo tem em relação a combustíveis fósseis. O etanol e o biodiesel já são uma tendência na substituição de derivados de petróleo por combustíveis renováveis. Nesse cenário, o Brasil se destaca como pioneiro, alcançando uma posição almejada por muitos países que buscam desenvolver fontes alternativas de energia (ANP, 2018a).

De acordo com dados de relatório da IEA de 2017 (*International Energy Agency*), em 2015, mais da metade da matriz energética mundial era composta por combustíveis fósseis, enquanto que biocombustíveis representavam 9,7% da oferta energética global. Segundo o mesmo relatório, em 2016, o petróleo era responsável pela produção de 36% da energia dos países da OCDE (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico), com a biomassa sendo responsável por 5,7% do abastecimento. Para o mesmo ano, dados da EPE (Empresa de Pesquisa Energética) mostram que enquanto o Brasil ainda tem 36,5% de sua matriz energética atrelada ao petróleo, 25,5% da oferta de energia no país depende de biocombustíveis, como o biodiesel.

A previsão é de o Brasil aumentar ainda mais a participação do biodiesel como fonte energética. Este vem sendo adicionado ao óleo diesel no país em proporções que crescem a cada ano (ANP, 2018b):

“Em 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória. Entre janeiro e junho de 2008, a mistura foi de 2%. Entre julho de 2008 e junho de 2009 foi de 3%. Entre julho e dezembro de 2009 foi de 4%. Entre julho e outubro de 2014 o teor de mistura de biodiesel ao óleo diesel foi de 6% e entre novembro de 2014 e fevereiro de 2017 foi de 7%. A partir de março de 2017 a mistura passou a ser de 8%, em volume, conforme Lei 13.263/2016.” (ANP, 2018b)

Adicionar biodiesel ao óleo diesel é possível devido à similaridade de propriedades físico-químicas entre os dois combustíveis, de maneira que não é necessário alterar o motor que já opera a diesel a fim de receber uma mistura de diesel convencional com o combustível

oriundo da biomassa num teor de até 20% (B20) (TAMILSELVAN; NALLUSAMY; RAJKUMAR, 2017).

Além de poder ser adicionado ao diesel convencional, o biodiesel como combustível alternativo traz outras vantagens, que incluem biodegradabilidade, não toxicidade e emissões mais limpas (DEMIRBAS, 2007). Outro benefício é a possibilidade de utilizar resíduos reciclados, tais como óleos e gorduras de fritura, para sua produção.

Um processo de produção comum é a transesterificação da matéria prima em presença de álcoois de cadeia curta, como o metanol ou o etanol, e um catalisador alcalino, gerando glicerina e biodiesel (YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011). Neste caso, o etanol apresenta certas vantagens em relação ao metanol, pois além de ser renovável, ele resulta em um biocombustível com maior energia específica e com melhor lubricidade. Durante todo o processo de produção do biodiesel etílico, misturas de biodiesel e etanol são comumente encontradas (CARARETO et al., 2012).

Essas misturas de biodiesel com etanol também são encontradas por outros motivos além do processo de produção, pois atualmente há estudos que apontam que adicionar álcoois ao biodiesel ou a misturas de diesel com biodiesel – como os combustíveis B5, B10 ou B15, por exemplo – pode melhorar a performance de combustão dos mesmos (KWANCHAREON; LUENGNARUEMITCHAI; JAI-IN, 2007). Porém, a adição de álcoois a sistemas biodiesel/diesel acarreta no aumento da inflamabilidade, reduzindo o ponto de fulgor (FP, do inglês *Flash Point*) da mistura (PHOON et al., 2016).

A ASTM (*American Society for Testing and Materials*) define o FP como uma medida da tendência que um líquido tem de liberar vapores que, em conjunto com o ar, formam uma mistura inflamável sob condições controladas em laboratório. De forma mais rigorosa, o FP é a menor temperatura corrigida para uma pressão de 101,3 kPa na qual a aplicação de uma fonte de ignição causa combustão momentânea sob condições específicas (PRODUCTS; PRINCIPLES, 2011). Outra maneira de descrever o FP é como a temperatura na qual a pressão de vapor de uma substância é suficiente para gerar uma concentração de vapor no ar que corresponde ao Limite Inferior de Inflamabilidade (LII) (LEES, 1996). Abaixo do LII, não há propagação de chama quando aplicada uma fonte de ignição à mistura (ROWLEY et al., 2010).

Assim, o FP pode ser interpretado como uma medida da inflamabilidade de um líquido combustível, sendo capaz de indicar se há perigo de incêndio ou explosão a uma determinada temperatura. Por isso, avaliá-lo é importante para garantir a segurança na produção, transporte e armazenamento de quaisquer combustíveis líquidos. Do ponto de vista

da engenharia de segurança, um líquido que exhibe FP abaixo da temperatura ambiente é considerado mais perigoso do que um líquido de maior FP (LEES, 1996).

É importante salientar que o FP de uma mistura não será necessariamente igual ao FP de um de seus constituintes, podendo até mesmo ter um valor inferior ao FP do componente mais inflamável, num comportamento chamado de mínimo FP (ELIS, 1976 apud LIAW, 2018). Neste caso, fazer uma caracterização completa da inflamabilidade da mistura depende da disponibilidade de dados experimentais dos sistemas de interesse. Entretanto, a literatura dispõe de uma base de dados restrita de FP de misturas envolvendo biocombustíveis e hidrocarbonetos. Diante desta escassez de dados, realizar todos os experimentos necessários para determinar a inflamabilidade desses sistemas demanda uma infraestrutura adequada, mão de obra especializada e tempo, o que consequentemente acarreta em custos elevados. Portanto, é de grande interesse desenvolver um modelo confiável para prever FP de misturas, sobretudo de sistemas envolvendo biodiesel e/ou seus constituintes, etanol e hidrocarbonetos, constituintes do óleo diesel.

Ademais, desenvolver um algoritmo computacional para estimar FP das misturas descritas pode ser o passo inicial para a criação de uma ferramenta mais robusta de predição dessa propriedade sem que haja a necessidade de uma grande quantidade de testes laboratoriais. Uma ferramenta assim pode ser útil não só no ambiente acadêmico, mas também para indústrias que lidam com produção e manuseio de misturas inflamáveis. Neste âmbito, ter um *software* disponível para cálculo de FP pode significar redução de custos operacionais e aumento de produtividade. Além disso, obter rapidamente estimativas de FP de líquidos combustíveis pode não só reduzir custos operacionais relacionados aos recursos empregados na realização de testes experimentais, mas também assessorar a manutenção da integridade dos sistemas de operação e produção, além de garantir a segurança durante a operação. Mesmo que o estudo realizado seja para misturas de biocombustíveis e hidrocarbonetos, nada impede que as descobertas feitas sejam aplicadas a outros tipos de misturas no futuro, caso se constate a viabilidade de generalizações com pequenos ajustes específicos. Do ponto de vista da academia, promover a investigação do FP de misturas pode trazer novos entendimentos sobre o assunto e gerar *insights* para futuras investigações.

Portanto, a presente dissertação de mestrado promoveu o estudo e implementação de modelos termodinâmicos para estimar FPs de misturas de biocombustíveis e hidrocarbonetos. Tendo em vista a escassez de programas para cálculo do FP de misturas tanto no mercado quanto na academia, foi desenvolvida a ferramenta *FLAMMA (Flash Point Multicomponent: Methods and Algorithms)* para cálculo de FP de misturas envolvendo

biocombustíveis, álcoois, hidrocarbonetos, dentre outras espécies químicas pertencentes a outras funções orgânicas.

Neste sentido, o equilíbrio líquido-vapor (ELV) foi levado em consideração no cálculo do FP, assim como a não idealidade da fase líquida. Modelos para estimar coeficientes de atividade foram investigados. Os resultados obtidos a partir da ferramenta obtida foram avaliados comparando-os com dados experimentais obtidos em trabalhos já desenvolvidos ou em desenvolvimento no Laboratório de Equilíbrio de Fases (LEF/FEQ/UNICAMP) e, também, com dados da literatura, como forma de validação.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver uma ferramenta computacional para a predição de ponto de fulgor de misturas de biocombustíveis e hidrocarbonetos a partir da implementação numérica de modelos termodinâmicos.

2.2. Objetivos Específicos

De forma a alcançar o objetivo geral deste estudo as seguintes etapas são propostas:

- a.** Realizar a modelagem termodinâmica do ponto de fulgor de misturas de biocombustíveis e hidrocarbonetos, considerando o ELV e as não idealidades da fase líquida;
- b.** Construir algoritmos computacionais para calcular o ponto de fulgor;
- c.** Investigar numericamente os modelos de coeficientes de atividade que melhor descrevam as não idealidades da fase líquida contempladas no cálculo do ponto de fulgor;
- d.** Validar os algoritmos de predição do ponto de fulgor a partir de dados da literatura e dados experimentais determinados no LEF usando métodos estatísticos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Vidal et al. (2004), Liu e Liu (2010) e Phoon et al. (2014) revisaram modelos de predição de FP de misturas listando três métodos de modelagem mais comuns: modelos empíricos, modelos baseados na pressão de vapor e os QSPR (do inglês, *Quantitative Structure Property Relationships*).

Esses autores constataram que enquanto os modelos empíricos baseiam-se em dados experimentais e correlacionam o FP com propriedades tais quais: temperatura de ebulição, entalpia de vaporização, concentração de determinado componente, dentre outros fatores; os modelos baseados em pressão de vapor se originam em geral da regra de Le Chatelier, que relaciona os limites inferiores de inflamabilidade de cada componente puro com a composição da fase vapor, que, por sua vez, pode ser estimada a partir do critério de igualdade de potencial químico e, portanto, fugacidade entre os componentes em cada uma das fases, nesse caso líquido e vapor. A abordagem *gamma-phi* (γ - ϕ) é a mais popular na literatura para descrever o comportamento de sistemas multicomponentes em ELV, porém, a abordagem *phi-phi* (ϕ - ϕ) também já foi estudada. Quanto ao QSPR, segundo a análise de Phoon et al. (2014), ainda são necessários mais estudos para consolidar a técnica.

3.1. Modelos de Pressão de Vapor

Os modelos que se baseiam no comportamento do ELV das misturas – ou seja, têm foco na pressão de vapor – empregam, em geral, a regra de mistura de Le Chatelier. Esta foi proposta em 1891 e é uma relação empírica, com validade teórica posteriormente demonstrada por Mashuga e Crowl (2000), para determinação do limite inferior de inflamabilidade. Frequentemente, é também aplicada ao cálculo do FP de misturas, a partir da composição do vapor desprendido livre de ar e dos valores dos LIIs de cada componente (PHOON et al. 2014). A Equação (3.1) expressa essa regra:

$$1 = \sum \frac{y_i}{LII_i} \quad (3.1)$$

em que y_i é a composição do componente i na fase vapor, e o LII_i é o limite inferior de inflamabilidade da substância i , que pode ser definido como a concentração de vapor liberado pelo líquido inflamável no ar que entra em combustão na presença de uma faísca (JONES; COWARD, 1952). Ele pode ser tratado como um valor que depende da temperatura, ou não, a depender das circunstâncias. Alguns autores incorporam essa dependência à modelagem, como

Affens e McLaren (1972), que empregaram a equação de Zabetakis (1964) para contabilizar a influência da temperatura ao cálculo do LII na modelagem de FP de misturas de hidrocarbonetos. A Equação (3.2) de Zabetakis (1964) tem a forma:

$$LII_T / LII_{25^\circ\text{C}} = 1,02 - 0,000721 \cdot T \quad (3.2)$$

em que o LII_T é o limite inferior de inflamabilidade a uma temperatura T desejada e o $LII_{25^\circ\text{C}}$ é o valor correspondente à temperatura de 25 °C.

Com a Equação (3.2) combinada à regra de Le Chatelier, Affens e McLaren (1972) conseguiram prever FPs de misturas de hidrocarbonetos. O comportamento dos sistemas foi considerado ideal, de modo que a lei de Raoult e a lei de Dalton foram inseridas na modelagem para cálculo da composição y_i do vapor acima do líquido.

Em 1982, Gmehling e Rasmussen desenvolveram um modelo seguindo uma linha parecida com o que foi feito no trabalho de Affens e McLaren (1972), combinando a regra de Le Chatelier, cálculos de equilíbrio e a equação de Zabetakis (1964) também. No entanto, em vez de empregar a lei de Raoult para estimar o ELV, os autores utilizaram a lei de Raoult modificada, com os coeficientes de atividade calculados pelo modelo preditivo UNIFAC.

Um postulado da termodinâmica nos diz que para um sistema fechado, adiabático e com volume constante, a entropia é máxima no equilíbrio. Desta afirmação resulta que para que ocorra equilíbrio de fases em um sistema multicomponente, nessas condições (sistema fechado, volume e energia constantes, ausência de reação), as temperaturas e pressões devem ser as mesmas em ambas as fases, e os potenciais químicos de cada componente devem ser iguais em ambas as fases (SANDLER, 1989). Como consequência da igualdade de potenciais químicos, a igualdade de fugacidade de cada componente em cada fase deve também ser satisfeita no equilíbrio. Para o ELV, a forma como a fugacidade dos componentes nas fases líquida e vapor é descrita depende de alguns fatores, sendo um dos principais a pressão do sistema. Uma possibilidade é empregar equações de estado para descrever as duas fases, por meio da conhecida abordagem *phi-phi* ($\phi - \phi$), outra é empregar modelos de coeficiente de atividade para descrever a fase líquida e uma equação de estado para a fase vapor, pela abordagem, em geral mais simples, *gamma-phi* ($\gamma - \phi$) (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001; SANDLER, 1989).

A lei de Raoult modificada resulta de simplificações deste último caso, ou seja, da abordagem *gamma-phi* ($\gamma - \phi$). De acordo com esta abordagem, a Equação (3.3) traduz o ELV:

$$y_i P \hat{\phi}_i^v = x_i \gamma_i P_i^{sat} \varphi_i^{L,sat} \exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (3.3)$$

A baixas pressões, a fase vapor pode ser considerada ideal, com coeficiente de fugacidade do componente i na mistura ($\hat{\phi}_i^v$) igual à unidade. Adicionalmente, o termo exponencial, chamado fator de Poynting, e o coeficiente de fugacidade do componente i na saturação ($\varphi_i^{L,sat}$) também se aproximam de 1 a pressões moderadas, quando P tem valor próximo a P_i^{sat} (ELLIOTT; LIRA, 2012). Assim, é obtida a Equação (3.4), que representa a lei de Raoult modificada:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (3.4)$$

Com as Equações (3.1), (3.2) e (3.4) e com o modelo UNIFAC, Gmehling e Rasmussen (1982) foram capazes de estimar FPs de misturas binárias de água, substância não inflamável, com álcoois; sistemas binários envolvendo componentes combustíveis, como isobutanol e tolueno; e o sistema ternário de etanol, tolueno e acetato de etila.

Atualmente, o modelo de Gmehling e Rasmussen (1982) é utilizado pelo pacote de *softwares* do *Dortmund Data Bank* (DDB), que, dentre muitas funções, estima propriedades de substâncias puras e misturas, dentre elas o FP. Esse mesmo modelo também é indicado como possível método para predição de FP de misturas pelo *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals* (GHS) do Comitê de Experts das Nações Unidas.

Vale observar que tanto Affens e McLaren (1972) quanto Gmehling e Rasmussen (1982) utilizaram a equação de Antoine para calcular as pressões de saturação dos componentes individuais. A Equação (3.5) tem a forma da equação de Antoine:

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (3.5)$$

Há ainda outros modelos baseados na regra de Le Chatelier e, portanto, em pressão de vapor, na literatura. Segundo Phoon et al. (2014) o modelo mais citado pela comunidade científica é o de Liaw et al. (2002) para misturas binárias, posteriormente generalizado para misturas multicomponentes (LIAW; CHIU, 2006). A diferença principal desse modelo em relação aos de Affens e McLaren (1972) e Gmehling e Rasmussen (1982) está no cálculo do limite inferior de inflamabilidade, que é considerado constante por Liaw et al. (2002), conforme a Equação (3.6).

$$LII_i = \frac{P_{i,FP}^{sat}}{P} \quad (3.6)$$

Substituindo a Equação (3.6) e o y_i da lei de Raoult modificada na regra de Le Chatelier, Liaw et al. (2002) obtiveram a Equação (3.7) para uma mistura binária.

$$1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,FP}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,FP}^{sat}} \quad (3.7)$$

Aprimorando esse modelo, Liaw publicou posteriormente com diferentes colaboradores outros estudos envolvendo predição de FP de misturas. Em 2003, por exemplo, Liaw e Chiu desenvolveram um modelo para estimar FPs de soluções aquosas/orgânicas binárias miscíveis contendo apenas um componente inflamável, reduzindo a Equação (3.7) a:

$$P_2^{sat} = \frac{P_{2,FP}^{sat}}{x_2 \gamma_2} \quad (3.8)$$

em que P_2^{sat} é a pressão de saturação do componente inflamável na temperatura equivalente ao FP da mistura binária.

Em 2004, Liaw, Tang e Lai fizeram um estudo de predição de FP para dois sistemas ternários: o primeiro continha metanol, acetato de metila e acrilato de metila, enquanto o segundo era formado por metanol, etanol e acetona. Os resultados obtidos mostraram que o comportamento dos sistemas analisados é não ideal, desviando do previsto pela lei de Raoult, e que modelos de composição local, como NRTL e Wilson eram suficientes para estimar os coeficientes de atividade presentes na modelagem. Um modelo equivalente ao da Equação (3.7) foi obtido para estimar o FP de sistemas multicomponentes. Esse modelo foi posteriormente generalizado para misturas multicomponentes totalmente miscíveis, aquosas ou não, com nc substâncias não inflamáveis ($c_l = c_1, c_2, \dots, c_{nc}$) conforme a Equação (3.9) (LIAW; CHIU, 2006).

$$1 = \sum_{i=1; i \neq c_l}^{nc} \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}} \quad (3.9)$$

O comportamento de misturas de líquidos inflamáveis parcialmente miscíveis contendo água ou não foi estudado em seguida, introduzindo a restrição de igualdade de fugacidade entre as fases líquidas, que se refere ao equilíbrio líquido-líquido (ELL) (LIAW et al., 2008 e LIAW; CHEN; GERBAUD, 2008). Modelos preditivos para cálculo de coeficientes

de atividade – UNIFAC e suas modificações – foram avaliados por Liaw em trabalhos com outros colaboradores tanto para misturas com componentes inflamáveis ou não e com miscibilidade parcial ou não (LIAW; GERBAUD; LI, 2011 e LIAW; TSAI, 2014). Por fim, o trabalho mais recente de Liaw trata de sistemas ternários com comportamento de mínimo FP (LIAW, 2018). O Quadro 1 lista os trabalhos desenvolvidos por Liaw e colaboradores na área de modelagem de FP de misturas multicomponentes, bem como os sistemas avaliados, modelos criados por esses autores e suas principais características.

Quadro 1. Modelos de Liaw et al.

Autores	Sistemas	Equacionamento	Modelos de γ	Observações
Liaw, Lee, Tang, Hsu e Liu (2002)	metanol + acetato de metila octano+ heptano octano + etanol octano + 1-butanol	$1 = \frac{x_1\gamma_1P_1^{sat}}{P_{1,FP}^{sat}} + \frac{x_2\gamma_2P_2^{sat}}{P_{2,FP}^{sat}}$	Margules 3 sufixos, NRTL, Wilson, UNIQUAC	Sistemas binários completamente miscíveis
Liaw e Chiu (2003)	água + metanol água + etanol água + n-propanol água + isopropanol	$P_2^{sat} = \frac{P_{2,FP}^{sat}}{x_2\gamma_2}$	NRTL, Wilson, UNIQUAC	Soluções binárias aquosas
Liaw, Tang e Lai (2004)	metanol + acetato de metila + acrilato de metila metanol + etanol + acetona	$1 = \sum \frac{x_i\gamma_iP_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}}$	Margules 3 sufixos, NRTL, Wilson, UNIQUAC	Sistemas ternários completamente miscíveis
Liaw e Chiu (2006)	água + etanol + propanol/isopropanol	$1 = \sum_{i \neq c_l} \frac{x_i\gamma_iP_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}}$	NRTL, Wilson, UNIQUAC	Sistemas ternários miscíveis aquosos ou não (generalização)
Liaw, Lu, Gerbaud e Chen (2008)	metanol + octano metanol + decano acetona + decano metanol + 2,2,4 trimetilpentano etanol + tetradecano	$1 = \sum \frac{x_i\gamma_iP_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}}$ $com (x_i\gamma_i)^\alpha = (x_i\gamma_i)^\beta$	NRTL, Wilson	Sistemas com miscibilidade parcial
Liaw, Chen e Gerbaud (2008)	água + 1-butanol água + 2-butanol água + isobutanol água + 1-pentanol água + octano	$1 = \sum_{i \neq c_l} \frac{x_i\gamma_iP_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}}$ $com (x_i\gamma_i)^\alpha = (x_i\gamma_i)^\beta$	NRTL, UNIQUAC	Sistemas aquosos com miscibilidade parcial
Liaw, Gerbaud e Li (2011)	octano + heptano etanol + 1-butanol acetato de metila + acrilato de metila metanol + acetona	$1 = \sum \frac{x_i\gamma_iP_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}}$	UNIFAC Original, UNIFAC modificado (Dortmund), UNIFAC modificado (Lyngby), UNIFAC modificado (Bastos et al.)	Uso de modelos de G^E UNIFAC para prever ponto de fulgor de sistemas totalmente miscíveis

Adaptado de Phoon et al. (2014); limite inferior dos somatórios $i = 1$ e superior $i = nc$ (número de componentes).

Quadro 1: continuação – Modelos de Liaw et al.

Autores	Sistemas	Equacionamento	Modelos de G ^E	Observações
Liaw, Gerbaud e Li (2011)	etanol + acetona	$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}}$	UNIFAC Original, UNIFAC modificado (Dortmund), UNIFAC modificado (Lyngby), UNIFAC modificado (Bastos et al.)	Uso de modelos de G ^E UNIFAC para prever ponto de fulgor de sistemas totalmente miscíveis
	metanol + acetato de metila			
	metanol + acrilato de metila			
	álcool isoamílico + acetato de isoamila			
	octano + 1-butanol			
	octano + 2-butanol			
	octano + etanol			
	octano + isopropanol			
	fenol + acetofenona			
	fenol + ciclohexanona			
	fenol + ciclohexanol			
	água + metanol			
	água + etanol			
	água + n-propanol			
	água + isopropanol			
Liaw e Tsai (2014)	metanol + etanol + acetona	$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}}$ com $(x_i \gamma_i)^\alpha = (x_i \gamma_i)^\beta$	UNIFAC Original, UNIFAC modificado (Dortmund)	Uso de modelos UNIFAC para prever ponto de fulgor de sistemas parcialmente miscíveis
	metanol + acetato de metila + acrilato de metila			
	água + metanol + etanol			
	água + metanol + isopropanol			
	metanol + nonano			
	metanol + 1-dodeceno			
	metanol + 2,2,4 trimetilpentano			
Liaw (2018)	etanol + tetradecano	$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}}$	UNIFAC Original, UNIFAC modificado (Dortmund)	Sistemas com mínimo ponto de fulgor
	metanol + octano			
	metanol + decano			

Adaptado de Phoon et al. (2014); limite inferior dos somatórios $i = 1$ e superior $i = nc$ (número de componentes)

É importante salientar, porém, que a consideração de que o LII pode ser admitido como constante, conforme a Equação (3.6), vista no modelo de Liaw, já havia sido feita anteriormente por White et al. (1997), que estudou a predição de FP de combustíveis de aviação. Porém, este baseou-se no trabalho de Affens e McLaren (1972), empregando também a lei de Raoult no cálculo do ELV.

Outros modelos conhecidos baseados em pressão de vapor são os desenvolvidos por Hanley (1998) e Lee e Ha (2003). Enquanto o modelo de Hanley baseia-se no calor de combustão e no limite inferior de inflamabilidade da mistura, o modelo de Lee e Ha foi construído a partir da equação de Clausius Clapeyron. A desvantagem desses modelos está na necessidade de ter informação referente a entalpias de combustão e de vaporização, que, frequentemente, não estão disponíveis.

Dois trabalhos em que aplicou-se o modelo de Liaw et al. (2002) à predição de FP de misturas envolvendo biodiesel são os de Guo et al. (2009a /2009b). Nesses trabalhos, Guo et al. estudaram sistemas pseudo-binários contendo biodiesel de óleo de girassol misturado a etanol ou metilciclohexano. Os coeficientes de atividade foram estimados a partir do modelo de solução regular para os dois tipos de sistemas. Para os sistemas com metilciclohexano, o modelo preditivo UNIFAC também foi empregado. Os autores verificaram que para os sistemas avaliados, o modelo de solução regular foi mais eficiente na predição do FP, resultando em valores preditos próximos aos valores medidos experimentalmente pela norma ASTM D93.

Similarmente, o modelo de Liaw et al. (2004) é citado por Carareto et al. (2012), que estudou FP de misturas de ésteres etílicos, componentes do biodiesel etílico, com etanol, além de misturas de etanol com biodiesel etílico de óleo de palma. Na modelagem do FP de tais misturas, Carareto et al. (2012) adotaram o modelo de composição local NRTL para estimar coeficientes de atividade necessários ao cálculo do ELV. Os parâmetros de interação binária NRTL foram ajustados a partir de dados experimentais de FP das misturas binárias dos ésteres com o álcool (medidos conforme a norma ASTM D93), seguindo o proposto por Noorollahy, Moghadam e Ghasrodashti (2010). Esses parâmetros foram posteriormente aplicados à predição de FP de misturas de biodiesel de óleo de palma com etanol, resultando em RMSE (do inglês, *Root Mean Square Error*) igual a 3,4K.

O trabalho de In (2015) avaliou misturas binárias com metil-ciclo-hexano, n-heptano e p-xileno, verificando a aplicabilidade do modelo de Liaw, Tang e Lai (2004) e dos modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC com parâmetros de interação da literatura à predição de FP. O autor(a) observou que todos os modelos empregados, bem como a lei de Raoult, tinham

capacidade para calcular o FP de forma satisfatória, com o maior valor de MAE (do inglês, *Mean Absolute Error*) observado de 1,93K.

Outro artigo que cita Liaw é o escrito por Phoon et al. (2016), que utilizaram diferentes modelos UNIFAC, tais quais UNIFAC original, NIST-UNIFAC, UNIFAC modificado (*Dortmund*) e NIST-UNIFAC modificado, aliados ao modelo de Liaw, para predição de FP de misturas de diesel convencional com biodiesel de óleo de palma num teor de 5% (B5) com adição de álcoois (butanol, pentanol e hexanol). O B5 é tratado como um pseudo componente. Consequentemente, misturas entre o B5 e um álcool são tratadas como pseudo-binárias. Os autores constataram a não idealidade desses sistemas e propuseram um novo conjunto de parâmetros de interação entre os grupos UNIFAC CH₂ e OH, revisados a partir de dados experimentais, para melhorar a capacidade preditiva. Com esses novos parâmetros, os AAREs (do inglês, *Average Absolute Relative Error*) anteriormente obtidos com parâmetros originais dos modelos UNIFAC foram reduzidos de aproximadamente 7% para 1,5%. A validação do modelo foi feita a partir da comparação entre valores preditos e observados para o sistema pseudo-ternário B5/álcool/levulinato de etila. Com os parâmetros revisados, os modelos UNIFAC original e NIST-UNIFAC resultaram em diferenças menores entre valores preditos e observados em relação aos mesmos modelos com parâmetros originais. No entanto, não é aconselhável aplicar o novo conjunto de parâmetros UNIFAC revisados a sistemas diferentes dos estudados por Phoon et al. (2016).

Mais um artigo em que emprega-se o modelo de Liaw é o de Haghtalab, Seyf e Mansouri (2016), que trata da predição de FP de misturas binárias e ternárias usando os modelos de composição local Wilson, NRTL, UNIQUAC e NRTL-NRF (do inglês, *NRTL-Non Random Factor*). Esses autores fizeram uso de dados experimentais de FP dos trabalhos de Li et al. (2014) e Moghaddam; Rafiei e Khalili (2012) para estimar parâmetros de interação binária, os quais foram validados depois através do cálculo de FP dos sistemas ternários hexanol/ácido-acético/ciclohexanona e octano/decano/dodecano. Os autores constataram que, dentre os modelos avaliados, o NRTL trouxe resultados em maior conformidade com dados experimentais.

Verificando também a aplicabilidade do modelo de Liaw, Poor e Sadrameli (2017) estudaram diferentes modelos de coeficiente de atividade para contabilizar não idealidades da fase líquida na predição do FP de misturas. Os modelos de composição local Wilson, NRTL e UNIQUAC foram avaliados, assim como modelos preditivos UNIFAC, UNIFAC Lyngby, UNIFAC Dortmund e UNIFAC-NIST. FPs de 15 misturas binárias foram preditos pelos modelos selecionados. Para a maioria das misturas, os parâmetros de interação binária foram

obtidos de dados de ELV da literatura, porém para as misturas benzeno/hexadecano e tolueno/hexadecano esses parâmetros foram obtidos pela regressão de dados experimentais de FP. O modelo que melhor descreveu os sistemas foi o preditivo UNIFAC Lyngby, com MAE entre valores preditos e observados de 1,55 K. Os modelos NRTL e ideal resultaram em desempenhos inferiores, com erros de 2,36 K e 4,02 K respectivamente.

Dentre os trabalhos baseados em pressão de vapor, e consequentemente na regra de Le Chatelier, um que segue um viés um pouco diferente é o de Jalaei Salmani; Lotfollahi; Mazloumi (2018), que em vez da abordagem *gamma-phi* (γ - ϕ), empregam a abordagem *phi-phi* (ϕ - ϕ), para descrever o ELV. Neste caso, o coeficiente de fugacidade foi estimado pela equação de estado CPA (do inglês, *Cubic Plus Association*), que adiciona à equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (SRK) um termo associativo proveniente das equações SAFT (do inglês, *Statistical Association Fluid Theory*), capaz de contabilizar as interações intermoleculares entre compostos que apresentam ligações de pontes de hidrogênio e, consequentemente, interagem fortemente (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010). As misturas de interesse de Jalaei Salmani; Lotfollahi; Mazloumi (2018) eram do tipo alceno/alceno e água/álcool. Foram obtidos então MAEs entre valores calculados e observados inferiores a 0,83 K para o primeiro tipo de sistema e inferiores a 0,87 K para o segundo tipo.

Considerando a fase vapor como ideal e combinando a abordagem ϕ - ϕ à regra de Le Chatelier, Jalaei Salmani; Lotfollahi; Mazloumi (2018) obtiveram a Equação (3.10).

$$P \left(\sum_{i=1}^{nc} \frac{x_i \hat{\phi}_i^l}{P_{i,FP}^{sat}} \right) = 1 \quad (3.10)$$

De acordo com os autores, a vantagem dessa abordagem é a de que apenas um parâmetro de interação é necessário, o k_{ij} , enquanto modelos de coeficiente de atividade envolvem, majoritariamente, ao menos dois parâmetros de interação. Para sistemas formados por alcanos, os autores consideraram k_{ij} 's nulos. Para mistura água + álcool, os parâmetros de interação foram regredidos a partir de dados experimentais de FP de sistemas contendo 90% de água.

Vale observar que de acordo com a abordagem ϕ - ϕ , que também se baseia no critério de igualdade de potencial químico, e portanto, fugacidade, a expressão que traduz o ELV tem a forma da Equação (3.11).

$$x_i \hat{\phi}_i^l P = y_i \hat{\phi}_i^v P \quad (3.11)$$

A substituição das Equações (3.6) e (3.11) na regra de Le Chatelier também resulta na Equação (3.10).

Dos trabalhos mais recentes, um que emprega o modelo de Liaw, porém com uma abordagem também diferenciada é o de Fu (2019), que aplica o modelo COSMO-RS à predição do FP de misturas. O COSMO-RS (do inglês, *Conductor like Screening Model for Realistic Solvation*) é um modelo derivado da mecânica quântica e da termodinâmica estatística para predição de coeficientes de partição e pressão de vapor que tem muitas aplicações na engenharia química (KLAMT, 2005). Por ter capacidade para descrever interações intermoleculares é possível utilizá-lo para predição de ELV de misturas a partir do cálculo dos potenciais químicos de cada componente em cada fase, dos quais pode-se obter coeficientes de atividade. Os sistemas estudados por Fu (2019) continham HRD (do inglês, *Hydroprocessed Renewable Diesel*), um tipo de óleo diesel renovável, ou SIP (do inglês, *Synthesized Isoparaфин*), isoparafina sintética, com adição de fluidos aromáticos do petróleo (aromáticos 100, 150 e 200), misturas de interesse ao estudo de combustíveis para abastecimento de jatos ou de navios. O RMSE calculado considerando todas as misturas avaliadas pelos autores foi de 3,83 K, indicando razoável conformidade entre vapores preditos e observados.

Seguindo a linha de aplicação da regra de Le Chatelier ainda, Álvarez, Lapuerta e Agudelo (2019) propuseram dois modelos para predizer FP de misturas álcool/biodiesel/diesel: o primeiro baseia-se no modelo de Liaw, sendo indicada a sua aplicação quando a composição do diesel é conhecida; o segundo também deriva do modelo de Liaw, porém combinado à equação de Gibbs-Duhem e com o diesel sendo representado por um combustível modelo com 3 componentes. O modelo preditivo UNIFAC Dortmund foi selecionado pelos autores para cálculo dos coeficientes de atividade. Adicionalmente, em vez de usar a equação de Antoine para cálculo das pressões de saturação, de acordo com o usual, os autores optaram pela equação de Clausius-Clapeyron devido à disponibilidade de parâmetros na literatura. Foi constatada boa concordância dos valores preditos pelos dois modelos em relação aos dados experimentais, tanto os medidos pelos autores, quanto dados da literatura, não havendo grande diferença entre a capacidade preditiva do modelo simplificado frente ao modelo “clássico” de Liaw.

Como o biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos, metílicos ou etílicos, a depender do processo de produção, Dias et al. (2019) mediram o FP de ésteres metílicos de ácidos graxos, componentes do biodiesel metílico, e sistemas binários formados por tais ésteres. FPs de cada sistema foram calculados pela combinação do modelo de Liaw com modelos de coeficiente de atividade do tipo UNIFAC. Os autores verificaram que devido a similaridades entre os ésteres, o modelo Ideal é capaz de predizer o FP dos sistemas estudados com acurácia.

Com base nos trabalhos realizados anteriormente, atesta-se a capacidade do modelo de Liaw em prever FPs de misturas. Diferentes modelos de Energia de Gibbs em Excesso (G^E) foram testados para descrever as possíveis não idealidades dos sistemas, em termos de coeficiente de atividade, contendo ésteres etílicos e metílicos de ácidos graxos, hidrocarbonetos e álcoois. A depender da origem dos dados experimentais (dados de ELV ou FP) utilizados para ajustar parâmetros de interação binária, observa-se a adequação ou não de modelos de composição local, sobretudo Wilson, NRTL e UNIQUAC aos sistemas. Além disso, modelos preditivos, como o UNIFAC original e suas modificações, mostram satisfatório desempenho na descrição de diversos sistemas de interesse ao estudo de líquidos combustíveis.

Vale observar, porém, que não foi encontrado nesta revisão da literatura um estudo mais abrangente sobre a influência de metodologias de medição do FP no estudo de validação desses modelos. Dos trabalhos citados neste texto, alguns autores utilizam a norma ASTM D93, como Carareto et al. (2012), outros a norma D56, como Álvarez, Lapuerta e Agudelo (2019), enquanto outros optam ainda pela ASTM D3278, como In (2015). A ASTM disponibiliza diversos outros métodos de medição de FP em vaso fechado possíveis de serem usados, a depender do sistema e da disponibilidade de material em termos de volume de amostra. Porém, segundo nota da própria ASTM, o FP não tem um valor fixo para cada material ou sistema. Ele depende do aparato utilizado e das condições selecionadas no procedimento experimental.

3.2. Modelos Empíricos

Enquanto os modelos baseados em pressão de vapor se originam da regra de Le Chatelier combinada a cálculos de ELV e/ou ELL, os modelos empíricos baseiam-se em regressão de dados experimentais e correlacionam o FP a propriedades tais quais temperatura normal de ebulição, entalpia de vaporização, concentração de determinado componente ou de átomos de carbono, tamanho de cadeia carbônica, dentre outras.

Vale destacar que a regra de Le Chatelier não é indicada quando os limites inferiores de inflamabilidade ou FPs dos componentes puros não são conhecidos. Ainda, em teoria, a Equação (3.1) só poderia ser aplicada em casos nos quais as capacidades caloríficas dos componentes são constantes e naqueles em que a cinética de combustão das espécies puras é independente da presença de outras espécies químicas, o que não ocorre em processos reais (MASHUGA; CROWL, 2000).

Por esses motivos, Catoire, Paulmier e Naudet (2006a) desenvolveram um modelo empírico genérico em que FPs de misturas de solventes inflamáveis podem ser calculados em

função do ponto normal de ebulição da mistura (ponto de bolha), de sua entalpia padrão de vaporização e do número de átomos de carbono que represente o vapor da mistura inflamável acima da mistura líquida. Nesse contexto, o ponto de ebulição pode ser estimado a partir da lei de Raoult modificada, isso se a fase vapor for considerada ideal; a entalpia de vaporização pode ser calculada a partir da equação de Clausius-Clapeyron aplicada ao ELV e o número médio de átomos de carbono pode ser obtido a partir da média do número de carbonos em cada componente ponderada pela composição da fase vapor no ponto de ebulição ou, rigorosamente, no próprio FP da mistura, que é desconhecido no entanto. O modelo de Catoire, Palmier e Naudet (2006a/ 2006b) tem a forma da Equação (3.12):

$$FP(K) = 1,477 \cdot T_{eb}^{0,79686} \cdot \Delta H_{vap}^{0,16845} \cdot n^{-0,05948} \quad (3.12)$$

em que T_{eb} é a temperatura normal de ebulição, ΔH_{vap} é a entalpia padrão de vaporização e n é o número de átomos de carbono que representam o vapor da mistura inflamável.

A validação desse modelo foi feita a partir da comparação de valores calculados versus observados para misturas binárias e ternárias de substâncias inflamáveis. Os sistemas avaliados, bem como os seus respectivos MAEs entre valores calculados e experimentais foram: ciclohexano em ciclohexanona (1,8 K); ciclohexano em ciclohexanol (1,5 K); ciclohexanol em ciclohexanona (3,1 K); p-xileno em m-xileno (1 K); ciclohexanona em p-xileno (1 K) e ciclohexano com p-xileno e metanol (2 K) (CATOIRE; PAULMIER; NAUDET, 2006b).

Uma versão interessante do modelo de Catoire para sistemas multicomponentes foi proposta recentemente por Paricaud, Ndjaka e Catoire (2019). Como o modelo de Catoire depende do cálculo do ponto de bolha da mistura de interesse a partir da lei de Raoult modificada, coeficientes de atividade de cada componente devem ser determinados, especialmente em se tratando de sistemas altamente não ideais. Paricaud, Ndjaka e Catoire empregaram as ferramentas COSMO-SAC e COSMO-SAC dsp (*dispersive*), os quais são modelos preditivos derivados do COSMO-RS, como forma de estimar coeficientes de atividade de maneira mais preditiva. Os autores concluíram que a combinação entre o modelo de Catoire e o COSMO é capaz de prever FPs de sistemas não ideais binários e multicomponentes com acurácia. Esses autores também confirmaram que empregar o COSMO associado ao modelo de Catoire para sistemas formados por solventes orgânicos, biocombustíveis e derivados do petróleo melhora a predição do FP em comparação ao modelo de Liaw com NRTL. Para sistemas formados por hidrocarbonetos, no entanto, a lei de Raoult foi suficiente para resultar em cálculos acurados, devido ao caráter quase ideal de tais sistemas.

Assim como Catoire, Paulmier e Naudet (2006a), outros autores buscaram desenvolver modelos empíricos para cálculo de FP de misturas. Os trabalhos de Kumar e Bansal (2007), Agarwal, Singh e Chaurasia (2010), Mejía, Salgado e Orrego (2013), Gülüm e Bilgin (2015), Anzanello et al. (2015) e El-Araby et al. (2018) são alguns dos quais trazem modelos empíricos para misturas com biodiesel. Dentre eles, uns empregam redes neurais na modelagem, enquanto outros optam por regressão.

Em seus trabalhos, Kumar e Bansal (2007) e Agarwal, Singh e Chaurasia (2010) fizeram uso de redes neurais para estimar os FPs de misturas contendo biodiesel. Kumar e Bansal (2007) mostraram que uma rede neural com arquitetura 2-7-4 associada ao algoritmo de treinamento de Levenberg-Marquardt resulta em predição de propriedades de misturas de diesel convencional com biodiesel de óleo de soja, incluindo FP, ponto de combustão, viscosidade e densidade com MSE (do inglês, *Mean Square Error*) de 0,92 considerando todas as propriedades estudadas e de 0,16 para o cálculo do FP especificamente.

Enquanto isso, Agarwal, Singh e Chaurasia (2010) obtiveram resultados precisos de FP de biodiesel em relação à composição de seu óleo vegetal de origem por meio de redes neurais com arquiteturas 6-4-1 e 6-5-1. Os óleos selecionados para produção dos biodieseis para o estudo foram óleo de soja, óleo de girassol, óleo de açafrão, óleo de mostarda, óleo de linho, óleo de amendoim, óleo de palma, óleo de jathropa, óleo de karanja e óleo de mahua. Agarwal, Singh e Chaurasia (2010) obtiveram adicionalmente um modelo de FP em função da composição através de regressão linear, porém, não houve um bom ajuste entre valores calculados e observados ($R^2 = 0,3455$).

Por outro lado, através da regressão não linear de dados experimentais, Mejía, Salgado e Orrego (2013), Gülüm e Bilgin (2015) e El-Araby et al. (2018) foram capazes de modelar FP de sistemas biodiesel/diesel.

Os modelos de Mejía, Salgado e Orrego (2013) foram desenvolvidos para sistemas diesel/biodiesel de óleo de palma (BOP), diesel/ biodiesel de óleo de rícino (BOR) e biodiesel de óleo de rícino/biodiesel de óleo de palma. Neste contexto, o FP foi correlacionado às composições das misturas por meio de equações empíricas quadráticas ou exponenciais, conforme mostram as Equações (3.13) – (3.15). A regra de mistura de Kay, em que o FP da mistura é obtido a partir da média dos FPs dos seus constituintes ponderada pela composição, também foi avaliada. Os modelos empíricos resultaram em AADs (do inglês, *Average Absolute Deviation*) menores do que 1.5 K (1.43 K para Diesel-BOP, 0.99 K para Diesel-COB, e 0.90 K para BOP-BOR), enquanto a regra de mistura resultou em maiores valores de AAD (6.92 K

para diesel-POB, 25.39 K para Diesel-BOR e 6.79 K para BOP-BOR), o que deve-se provavelmente a seu caráter preditivo.

$$T_{FP(Diesel-BOP)}(K) = 343,03 - 48,41 \cdot y + 120,98 \cdot y^2 \quad (3.13)$$

$$T_{FP(Diesel-BOR)}(K) = 350,28 + 0,0046 \cdot \exp(10,72 \cdot y) \quad (3.14)$$

$$T_{FP(BOP-BOR)}(K) = 430,00 + 294,14 \cdot y - 167,86 \cdot y^2 \quad (3.15)$$

Nas Equações (3.13) – (3.15), y é a fração volumétrica de biodiesel. Na Equação (3.15), y se refere à fração volumétrica de biodiesel de óleo de rícino.

De forma similar, Gülüm e Bilgin (2015) avaliaram a influência da composição volumétrica X no FP de misturas de biodiesel metílico de óleo de milho com diesel convencional, correlacionando essas duas informações através de um modelo quadrático. O valor do R^2 para o modelo encontrado foi de 0,9969, indicando uma conformidade adequada do modelo aos dados experimentais. O modelo de Gülüm e Bilgin (2015) é expresso por:

$$T_{FP}(^{\circ}\text{C}) = a + b \cdot X + c \cdot X^2 \quad (3.16)$$

com $a = 65,4800$; $b = 0,1730$ e $c = 0,0084$.

No que diz respeito à pesquisa de El-Araby et al. (2018), misturas de biodiesel de óleo de palma com diesel convencional foram o objeto de estudo, culminando no modelo quadrático:

$$T_{FP}(^{\circ}\text{C}) = 64 + 89,96 \cdot y + 106,03 \cdot y^2 \quad (3.17)$$

em que y é a fração de biodiesel de óleo de palma.

O valor de R^2 foi igual a 0,999 para este modelo.

Ainda, dentre os modelos empíricos existentes para o cálculo do FP de misturas, há aqueles desenvolvidos especialmente para hidrocarbonetos e frações de petróleo. Muitos desses utilizam-se de índices dependentes de pressão de vapor ou da curva de destilação do óleo para correlacionar o FP. O uso de modelos empíricos para cálculo de FP de derivados do petróleo é empregado com frequência devido à complexidade na composição deste, que varia de reservatório a reservatório, e que pode conter inúmeros compostos parafínicos, aromáticos, naftênicos, dentre outros, em diferentes proporções. Santos et al. (2019) revisaram

extensivamente modelos empíricos utilizados para cálculo de FP de frações de petróleo, biodiesel e misturas destes. Esses autores compararam o desempenho da performance de diversas correlações empíricas, incluindo os modelos de Hu e Burns (1970), Wickey e Chittenden (1963) e Thiele (1927), com o modelo de Liaw associado à lei de Raoult. Foi demonstrado que para sistemas envolvendo hidrocarbonetos, tais modelos são tão confiáveis quanto o modelo de Liaw.

Portanto, em geral, modelos empíricos apresentam bons ajustes quando o pesquisador consegue observar uma tendência nos dados e selecionar o tipo de função que tenha um comportamento mais próximo daquele observado com os dados experimentais. A qualidade do modelo encontrado tende a ser boa, visto que este é ajustado aos dados experimentais por métodos que visam minimização de erros, a não ser que apareçam tendências nos resultados. Além disso, não há barreiras teóricas que limitem a aplicação dos modelos empíricos, ou seja, não há muitas considerações limitadoras. Porém, esses modelos são restritos aos sistemas dos quais se originam. Um modelo para biodiesel não deve ser aplicado a sistemas água-etanol, por exemplo. O modelo de Catoire é uma exceção neste contexto. Trata-se de um modelo desenvolvido primeiramente para substâncias puras, a partir de uma base rica de dados experimentais. Este modelo foi estendido depois a sistemas multicomponentes, porém mantendo-se ainda seus coeficientes, e o resultado foi promissor.

O que vale observar dessa revisão é que misturas biodiesel/diesel em geral são bem descritas por modelos quadráticos e que, em outros casos, modelos exponenciais também descrevem satisfatoriamente esses sistemas.

3.3. *Quantitative Structure-Property Relationships (QSPR)*

QSPR representa uma abordagem em modelagem que correlaciona propriedades físico-químicas de substâncias com suas estruturas moleculares em termos de descritores químicos, por meio de modelos matemáticos gerados através de algoritmos de aprendizagem de máquina, conhecidos como *Machine Learning* (ML).

Alguns pesquisadores já empregaram QSPR à predição de FP tanto de substâncias puras quanto de misturas. Saldana et al. (2013), por exemplo, empregaram QSPR de duas maneiras à predição de FP de sistemas contendo combustíveis como diesel, gasolina, biodiesel de óleo de palma e etanol: a primeira com a metodologia aplicada diretamente a misturas, e a segunda com a técnica aplicada ao cálculo de pressão de saturação, FPs de componentes puros e cálculo de coeficientes de atividade para utilização subsequente em conjunto com a regra de

Le Chatelier. Desses modelos, o último mostrou-se mais adequado do que o primeiro, o qual não demonstrou capacidade preditiva suficiente, segundo os autores. Estes concluíram então que seria necessário obter um banco de dados de FP de misturas maior do que o que foi empregado pelos autores para que o QSPR aplicado diretamente a misturas forneça melhores resultados.

O trabalho de Gaudin, Rotureau e Fayet (2015) emprega QSPR à predição de FP de misturas com foco em 23 sistemas diferentes contendo hidrocarbonetos e etanol de forma similar ao segundo modelo proposto por Saldana et al. (2013), ou seja, combinando QSPR à regra de Le Chatelier. Dessa forma, esses autores combinaram QSPR a 3 modelos da literatura: o modelo de Liaw e Chiu (2006), o de Affens e McLaren (1972) e o de Wickey e Chittenden (1963). Os MAEs obtidos na etapa de validação foram de 0,9 K para o primeiro, 7,4 K para o segundo e 7,2 K para o terceiro. Quatro modelos QSPR para predição do FP de substâncias puras (CARROLL; LIN; QUINA, 2011; GHARAGHEIZI; ALAMDARI, 2008; HSHIEH, 1997; ROWLEY; ROWLEY; WILDING, 2010) foram utilizados para prever FPs de substâncias puras quando os autores não dispunham de tais dados. Esses valores foram aplicados ao modelo de Liaw para predição do FP. Os autores concluíram que tanto o modelo de Rowley e Wilding, quanto o de Carroll, Lin e Quina aliados ao modelo de Liaw resultam em predição acurada de FP com MAEs de 2,9 e 4,4 °C respectivamente.

Torabian, Amin e Sobati (2019) resgataram a ideia de Saldana et al. (2013) de aplicar QSPR diretamente à predição de FP de misturas. Esses pesquisadores conseguiram reunir e aplicar 921 dados experimentais de 93 misturas binárias de compostos orgânicos à otimização de descritores químicos. Para validação, 4 sistemas ternários com 221 dados experimentais foram avaliados. Após a determinação dos descritores químicos que melhor representassem compostos orgânicos puros, os autores utilizaram regras de mistura para obter descritores referentes às misturas. Esses descritores em conjunto com dados de FP foram utilizados para desenvolvimento de dois tipos de modelos, um linear resultante da aplicação da estratégia de desenvolvimento de modelos ERM (do inglês, *Enhanced Replacement Method*) e outro não linear obtido através de Redes Neurais. Vale observar que os descritores inseridos como *input* para o desenvolvimento do modelo não linear foram previamente selecionados pela estratégia de ERM. Dentre os modelos testados, o não linear, resultante de redes neurais, teve o melhor desempenho, apresentando maior R^2 e menores MAEs.

Apesar da abordagem QSPR ser promissora, sua aplicação ao cálculo do FP de misturas não é trivial, pois depende do conhecimento de descritores químicos específicos. O modelo de Saldana, por exemplo, leva em conta quatro descritores: polarizabilidade, *E-state*

Keys Sums, o descritor FPSA1 e o RPSA. Já o de Torabian e Sobati considera os descritores: número de átomos doadores para formação de ligações de hidrogênio, eletronegatividade de Sanderson, índice de Pogliani e índice de Mohar da matriz de Laplace. Além da complexidade envolvida na determinação de cada um desses índices para espécies químicas puras, ainda é necessário o uso de regras de mistura para definir descritores para misturas. Ou seja, metodologias de cálculo de FP envolvendo QSPR ainda não são práticas.

3.4. *Softwares para predição de FP*

Atualmente, há uma escassez de *softwares* que possibilitem a predição de FP de sistemas multicomponentes. Até o presente momento, quanto a *softwares* existentes aptos a realizar estimativas de FP de variadas misturas orgânicas através de cálculos termodinâmicos, o mais abrangente é o DDB *software package*, que possui um módulo de cálculo de FP pelo modelo de Gmehling e Rasmussen (1982), com coeficientes de atividade calculados a partir dos modelos UNIFAC original (1975) e UNIFAC modificado Dortmund (1987) e pressões de vapor calculadas pela equação de Antoine. A desvantagem deste *software*, porém, está no fato de ser pago e de disponibilizar apenas dois modelos do tipo UNIFAC e o modelo de Antoine. Ainda, há a dificuldade associada ao modelo de Gmehling e Rasmussen (1982) de serem necessários dados de LII a 25 °C.

Além do DDB *package*, o simulador ASPEN Plus v11, realiza cálculos de FP apenas para petróleo com base no modelo de Riazi-Daubert (1985, 1986), que relaciona o FP à temperatura de ebulição T_{10} da curva de *True Boiling Point* do óleo, e nos modelos de Seader e Henley (1998), que relacionam FP à volatilidade do óleo por meio de um índice experimentalmente determinado. Outro *software*, o *Flash Point Calculator from Ask Consultants*, disponível porém apenas para misturas binárias formadas por água com compostos orgânicos (27 ao todo), pode ser baixado gratuitamente no site da empresa desenvolvedora. Este utiliza o modelo de Liaw et al. (2002) junto ao modelo de Wilson e à equação de Antoine para o cálculo de FP. Além desses *softwares*, não foram encontrados outros que sejam capazes de calcular o FP de misturas inflamáveis ou combustíveis, o que aponta para uma real escassez de tais ferramentas. Assim, este estudo visa suprir a ausência de ferramentas computacionais para cálculo de FP de sistemas multicomponente, em especial aqueles que envolvem biocombustíveis.

4. METODOLOGIA

A metodologia geral para cálculo do FP de misturas bem como as abordagens e modelos selecionados para o cálculo do FP, que culminaram na criação do *FLAMMA*, são apresentados nesta seção, no item 4.1. Os modelos de pressão de saturação, de coeficiente de atividade e de coeficiente de fugacidade necessários aos cálculos de ELV que acompanham o cálculo do FP são apresentados nos itens 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente. Ainda, o método numérico selecionado para resolução da função objetivo para cálculo do FP e o algoritmo final empregado são apresentados no item 4.5. O item 4.6 trata do módulo de ajuste de parâmetros de interação com base em dados de FP de misturas binárias que o *FLAMMA* possui. O item 4.7 apresenta as equações utilizadas na análise estatística envolvida na validação do *FLAMMA*. O item 4.8 apresenta as funcionalidades do programa e, por fim, o 4.9 os sistemas que foram avaliados na etapa de validação.

4.1. Metodologia Geral

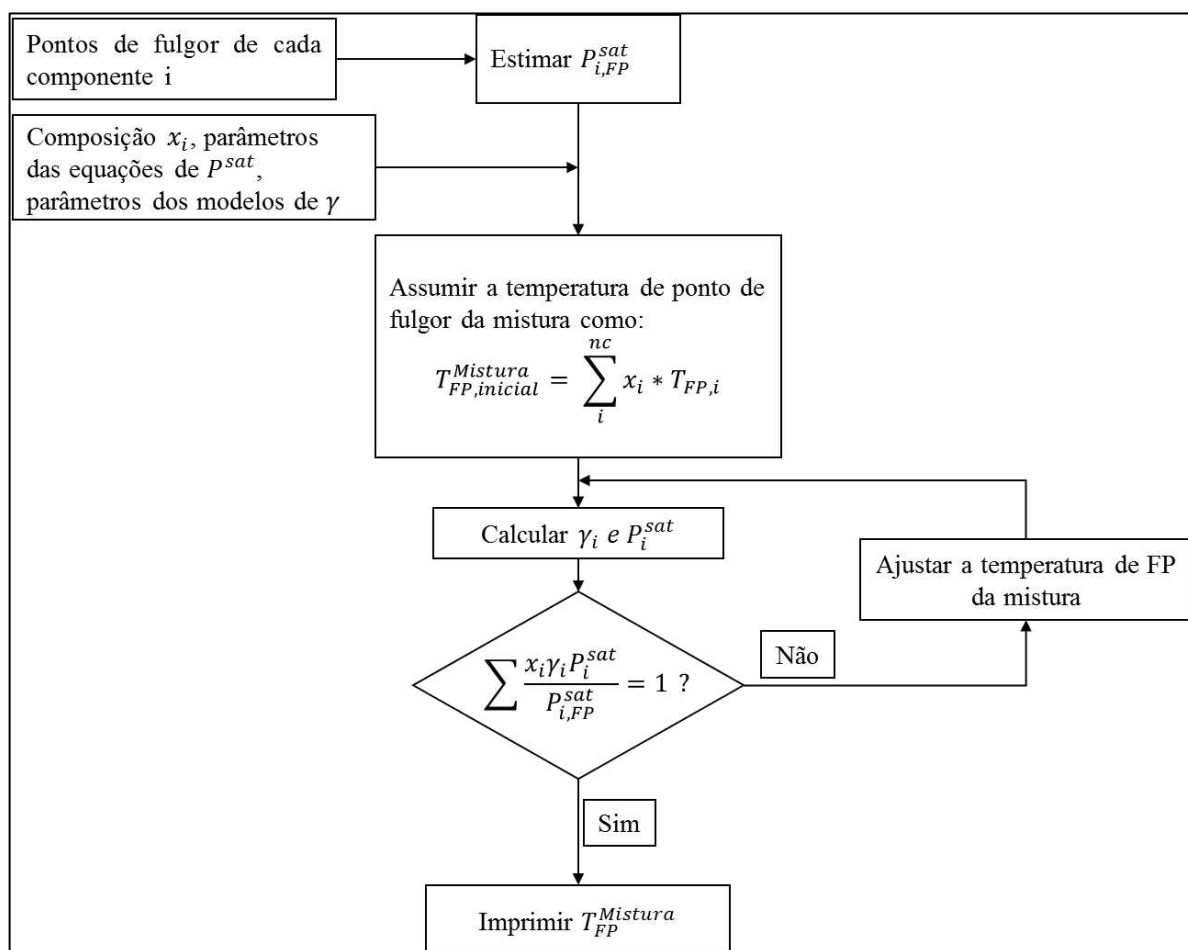
A implementação do modelo termodinâmico para predição de FP de misturas foi feita em linguagem de programação Visual Basic (VBA) do Excel. Foi realizada a programação orientada a objetos, com a criação de classes para coeficientes de atividade, FP e pressão de saturação. Neste contexto, o VBA se apresentou como uma opção favorável ao desenvolvimento da ferramenta devido a variados fatores, tais como: possibilidade de programação orientada a objetos, acessibilidade e facilidade de uso futuro por acadêmicos e profissionais da indústria. Além disso, a criação de um algoritmo estruturado em classes visou facilitar qualquer possível futura implementação em linguagens de alto ou baixo nível, bem como uma extensão do algoritmo para contemplar novas funcionalidades.

O modelo generalizado e consolidado fundamentado na regra de Le Chatelier para predição de FP de misturas, utilizado neste estudo, foi o proposto por Liaw e Chiu (2006), e calcula a composição y_i da fase vapor através do estudo do ELV pela abordagem *gamma-phi* (γ - ϕ). De 2002 a 2018, Liaw e colaboradores publicaram variados estudos nessa área, descrevendo o comportamento de diversos sistemas binários e ternários aquosos ou não, miscíveis ou não, conforme o Quadro 1.

Além do modelo de Liaw, que resolve o ELV pela abordagem (γ - ϕ), foi implementado o modelo de Jalaei Salmani, Lotfollahi e Mazloumi (2018) para cálculo do FP pela abordagem (ϕ - ϕ).

Pelo modelo de Liaw, a resolução da Equação (3.9) implica na predição do FP. Pelo modelo de Jalaei Salmani, Lotfollahi e Mazloumi, a resolução da Equação (3.10) resulta no cálculo do FP. Porém, essas equações devem ser resolvidas de forma iterativa, pois tanto os coeficientes de atividade quanto as pressões de saturação dos componentes das misturas e seus coeficientes de fugacidade dependem da temperatura do FP da mistura, que é desconhecida. O diagrama de blocos que descreve um procedimento geral para cálculo do FP pelo modelo de Liaw está disposto na Figura 1.

Figura 1. Algoritmo para predição de FP de misturas pelo modelo de Liaw em diagrama de blocos.



Adaptado de Liaw e Chiu (2006).

Neste estudo, a equação de Le Chatelier e os cálculos de ELV envolvendo modelos de coeficiente de atividade foram empregados na elaboração dos algoritmos para o cálculo de FPs de misturas de biocombustíveis, ou seus componentes individuais, e hidrocarbonetos, culminando na resolução da Equação (3.9). Portanto, foi necessário avaliar também quais modelos de coeficiente de atividade são capazes de descrever essas misturas. Foram avaliados modelos de G^E de composição local, a partir dos quais foi conduzido um estudo comparativo.

Ainda, algoritmos para resolução da Equação (3.10) foram elaborados. A equação de estado cúbica de Peng-Robinson foi implementada para cálculo de coeficientes de fugacidade dos componentes na fase líquida.

Portanto, com dados experimentais determinados no LEF e dados da literatura, conforme listado no Quadro 2 (subseção 4.9), foram ajustados parâmetros binários de modelos tais como o NRTL e/ou UNIQUAC para realização dos cálculos de equilíbrio e da composição do vapor desprendido pelas misturas de combustíveis no FP. Foram avaliados também modelos do tipo UNIFAC, de modo a verificar se uma abordagem mais preditiva é adequada ao cálculo do FP desses sistemas. De fato, para sistemas envolvendo biodiesel, modelos do tipo UNIFAC são mais indicados do que NRTL ou UNIQUAC na ausência de álcoois. Isso porque os modelos do tipo UNIFAC são úteis em se tratando de sistemas compostos por ésteres de ácidos graxos devido ao seu caráter preditivo, ou seja, tais modelos dispensam a exigência de dados prévios de ELV destes sistemas. Dados estes que não estão disponíveis na literatura. Além disso, interações entre ésteres de ácidos graxos em solução tendem a ser quase ideais (CARARETO et al., 2012; DIAS et al., 2019).

Os sistemas estudados neste trabalho contêm ésteres de ácidos graxos etílicos e metílicos (constituintes do biodiesel), biodieseis, etanol e hidrocarbonetos (constituintes do diesel) em diferentes proporções. Ainda, FPs de outros sistemas com espécies químicas de outras funções orgânicas foram avaliados, como forma de validação. Foram utilizados dados experimentais determinados no LEF, laboratório especializado em equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes, bem como dados experimentais encontrados na literatura, os quais foram aplicados na averiguação da validade do modelo proposto pelo projeto. Esses dados serviram também como estimativas iniciais em procedimentos iterativos ou para ajuste de parâmetros de modelos termodinâmicos. Vale observar que quando realizado o ajuste de parâmetros a partir de dados de FP, os dados experimentais foram divididos em duas categorias, uma exclusiva para ajuste de parâmetros e outra para validação dos modelos.

4.2. Modelos de Pressão de Vapor

Modelos de pressão de vapor para predição de FP, como o de Liaw, dependem principalmente de quatro fatores: o primeiro é a acurácia da medição dos FPs das espécies químicas envolvidas na mistura; o segundo é como o LII é modelado; o terceiro é o modelo de coeficiente de atividade ou fugacidade selecionado para descrever o comportamento da fase

líquida; e o último é o modelo utilizado para calcular a pressão de saturação P_i^{sat} de cada espécie química.

Para estimar os valores de P_i^{sat} , é possível utilizar diferentes modelos e correlações disponíveis na literatura, como a equação de Antoine, a equação de Clapeyron, a DIPPR ou até modelos de contribuição de grupos (CERIANI; MEIRELLES, 2004). Para os hidrocarbonetos e álcoois, os coeficientes de Antoine podem ser encontrados com facilidade na literatura. Para alguns ésteres etílicos e metílicos, constituintes do biodiesel, os coeficientes de Antoine são mais difíceis de serem encontrados, especialmente nas faixas de temperatura de interesse, assim como dados de ELV. Portanto, o modelo de contribuição de grupos desenvolvido por Ceriani e Meirelles (2004), da Equação (4.1), na ausência de dados experimentais na faixa de temperatura desejada, foi empregado na predição da pressão de saturação dos ésteres de ácidos graxos:

$$\ln P_i^{sat} = \sum_k N_k \left(A_{1k} + \frac{B_{1k}}{T^{1,5}} - C_{1k} \ln T - D_{1k} T \right) + \left[M_i \sum_k N_k \left(A_{2k} + \frac{B_{2k}}{T^{1,5}} - C_{2k} \ln T - D_{2k} T \right) \right] + Q \quad (4.1)$$

em que N_k é o número de grupos k na molécula, M_i é a massa molar do componente i , $A_{1k}, B_{1k}, C_{1k}, D_{1k}, A_{2k}, B_{2k}, C_{2k}$ e D_{2k} são parâmetros obtidos por regressão de dados experimentais, k representa os grupos do componente i e Q é um termo de correção expresso por:

$$Q = \xi_1 q + \xi_2 \quad (4.2)$$

em que ξ_1 e ξ_2 são valores relacionados à classe dos componentes, que são calculados pelas equações:

$$\xi_1 = f_0 + N_c f_1 \quad (4.3)$$

$$\xi_2 = s_0 + N_{cs} s_1 \quad (4.4)$$

nas quais f_0, f_1, s_0 e s_1 são constantes otimizadas, N_c é o número total de carbonos da molécula e N_{cs} é o número de carbonos da parte alcoólica da molécula.

Na Equação (4.2), q é função da temperatura e pode ser calculado por:

$$q = \alpha + \frac{\beta}{T^{1,5}} - \theta \ln(T) - \delta T \quad (4.5)$$

nesta equação, α , β e θ são parâmetros otimizados obtidos por regressão não-linear do banco de dados.

Em 2013, foram sugeridas modificações ao modelo de Ceriani e Meirelles (2004), as quais resultaram na expressão (4.2) (CERIANI; GANI; LIU, 2013):

$$\ln(P_i^{vp}) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) \quad (4.6)$$

em que os coeficientes A , B e C são estimados por:

$$A = \sum_k N_k (A_{1k} + M_i A_{2k}) + (s_0 + N_{cs} s_1) + \alpha (f_0 + N_c f_1) \quad (4.7)$$

$$B = \sum_k N_k (B_{1k} + M_i B_{2k}) + \beta (f_0 + N_c f_1) \quad (4.8)$$

$$C = \sum_k N_k (C_{1k} + M_i C_{2k}) \quad (4.9)$$

e os parâmetros A_{1k} , B_{1k} , C_{1k} , A_{2k} , B_{2k} e C_{2k} são ajustados a partir de uma base de dados mais extensa, com novos dados experimentais de pressão de vapor de ésteres de ácidos graxos (CERIANI; GANI; LIU, 2013).

Neste trabalho, foram utilizadas as equações de Antoine, de Ceriani e Meirelles (2004) e de Ceriani, Gani e Liu (2013) para o cálculo das pressões de saturação dos componentes das misturas estudadas. Assim, o programa resultante dispõe de três opções de modelos para cálculo da pressão de saturação, sendo um empírico e os outros dois preditivos.

4.3. Modelos de Composição Local para a Energia de Gibbs em Excesso

Os valores dos coeficientes de atividade necessários ao cálculo do FP pelo modelo de Liaw podem ser calculados a partir de modelos termodinâmicos para G^E . Uma possibilidade é utilizar modelos de composição local, como o modelo de Wilson, o NRTL e o UNIQUAC, os quais dependem da determinação de parâmetros de interação binária ajustados pelo usuário de

acordo com a natureza do sistema estudado (SANDLER, 1989), bem como o modelo preditivo UNIFAC, cujos parâmetros foram previamente definidos pelos seus desenvolvedores com base em um amplo banco de dados experimentais de equilíbrio.

Em geral, modelos de composição local baseiam-se na premissa de que as composições locais das misturas se desviam da composição *bulk*. O que ocorre então é a existência de uma não-randomicidade na distribuição das moléculas de uma espécie química ao redor de moléculas de outra espécie devido a diferenças de energia de interação entre as mesmas (ELLIOTT; LIRA, 2012). Neste contexto, as composições locais x_{ij} (fração molar de espécies i ao redor de espécies j) de uma mistura podem ser descritas em função de *weighting factors* (fatores de ponderação) Ω_{ij} conforme a Equação (4.10):

$$x_{ij} = x_{jj} \cdot \frac{x_i}{x_j} \Omega_{ij} \quad (4.10)$$

Os fatores Ω_{ij} da Equação (4.10) são dependentes da temperatura. Tal dependência pode ser descrita matematicamente de diferentes formas. Essa descrição é o que distingue um modelo de composição local do outro (ELLIOTT; LIRA, 2012).

Os modelos de composição local de Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC e suas modificações estão disponíveis no *FLAMMA* para cálculo de coeficientes de atividade, os quais são empregados no cálculo do FP. As subseções 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3 e 4.3.4 apresentam o equacionamento desses modelos.

Dentre os modelos do tipo UNIFAC, além do modelo original, os modelos modificados UNIFAC Dortmund e NIST-KT-UNIFAC, aqui chamado de NIST-UNIFAC apenas, foram implementados na linguagem de programação VBA como métodos da classe *activity coefficient*. Uma base de dados é responsável por sugerir ao usuário divisões em grupo de 60 espécies químicas. Ainda, essa base de dados retorna ao usuário os valores de parâmetros de área e de volume de cada subgrupo e parâmetros de interação entre grupos e entre espécies químicas para os modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC.

4.3.1. Modelo de Wilson

O modelo de Wilson (WILSON, 1964) é um modelo de composição local semi-empírico para a G^E , em que a relação de dependência dos fatores de ponderação com a temperatura é descrita por (ELLIOTT; LIRA, 2012):

$$\Omega_{ij} = \Lambda_{ij} = \frac{V_i}{V_j} \cdot \exp\left(\frac{-A_{ji}}{RT}\right) \quad (4.11)$$

em que os parâmetros de interação A_{ji} (J/mol) são ajustados a partir de dados experimentais de ELV e V_i e V_j são os volumes molares das substâncias envolvidas em cm^3/mol .

As expressões (4.12) a (4.16) apresentam o equacionamento referente ao modelo de Wilson, tanto para sistemas binários quanto para multicomponentes.

a) Binário:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (4.12)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right] \quad (4.13)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right] \quad (4.14)$$

b) Multicomponente:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_{i=1}^N x_i \ln \left(\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (4.15)$$

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_{j=1}^N \frac{x_j \Lambda_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k \Lambda_{ik}} \quad (4.16)$$

em que x_i refere-se à composição molar da solução, R é a constante universal dos gases em J/mol.K e T é a temperatura em K. O parâmetro Λ_{ij} é calculado pela Equação (4.11).

4.3.2. NRTL

O modelo Non Random Two-Liquid (NRTL) (RENON; PRAUSNITZ, 1968) por sua vez deriva da teoria das composições locais, introduzindo um parâmetro binário α de não

randomicidade à equação de Wilson. Apesar de não ter um significado teórico tão bem fundamentado, o modelo NRTL é capaz de descrever o comportamento de sistemas em ELL, caso que não é possível com o modelo de Wilson. Além disso, este modelo tem boa acurácia quando aplicado à modelagem de sistemas contendo eletrólitos (ELLIOTT; LIRA, 2012).

De acordo com esse modelo, os parâmetros de ponderação são função da temperatura conforme a Equação (4.17):

$$\Omega_{ij} = G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (4.17)$$

O modelo NRTL assume a forma da Equação (4.18) para sistemas binários e da Equação (4.21) para sistemas multicomponentes (SANDLER, 1989).

a) Binário:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{G_{21}\tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12}\tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \quad (4.18)$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12}\tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (4.19)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21}\tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (4.20)$$

$$\text{com } G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12}), G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21}), \tau_{12} = \frac{b_{12}(\frac{J}{mol})}{R(\frac{J}{K \cdot mol})T(K)} \text{ e } \tau_{21} = \frac{b_{21}(\frac{J}{mol})}{R(\frac{J}{K \cdot mol})T(K)}$$

b) Multicomponente:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{j=1}^N G_{ji} x_j} \quad (4.21)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{j=1}^N G_{ji} x_j} + \sum_{j=1}^N x_i \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \right) \quad (4.22)$$

4.3.3. UNIQUAC

O modelo *Universal Quasichemical* (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975), UNIQUAC, que vem da mecânica estatística, separa duas contribuições para G^E , uma combinatorial e uma residual; de maneira que enquanto a porção residual, entálpica, depende de parâmetros de interação, que são determinados empiricamente, a combinatorial, entrópica, baseia-se em contribuição de grupos (ELLIOTT; LIRA, 2012). Neste contexto, a porção combinatorial considera as diferenças de tamanho e forma das espécies químicas, enquanto que a porção residual leva em consideração diferenças de energia (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2016).

As equações do modelo UNIQUAC para sistemas multicomponentes são representadas por:

$$\frac{G^E(\text{combinatorial})}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (4.23)$$

$$\frac{G^E(\text{residual})}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (4.24)$$

$$\ln \gamma_i (\text{combinatorial}) = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (4.25)$$

$$\ln \gamma_i (\text{residual}) = -q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (4.26)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i (\text{combinatorial}) + \ln \gamma_i (\text{residual}) \quad (4.27)$$

em que,

$$\ln \tau_{ij} = - \frac{(u_{ij} - u_{ji})}{RT} = - \frac{A_{ij}}{T} \quad (4.28)$$

$$\text{Fração de área da espécie } i = \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum x_j q_j} \quad (4.29)$$

$$\text{Fração de volume da espécie } i = \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum x_j r_j} \quad (4.30)$$

$$l_i = (r_i - q_i)^2 / 2 - (r_i - 1) \quad (4.31)$$

nesta, r_i é o parâmetro de volume da espécie i e q_i é o parâmetro de área da espécie i , os quais são calculados a partir da Equação (4.32).

$$r_i = \sum_{j=1}^{nc} \sum_{g=1}^{ng} R_j \cdot v_j^{(i)} \text{ e } q_i = \sum_{j=1}^{nc} \sum_{g=1}^{ng} Q_j \cdot v_j^{(i)} \quad (4.32)$$

sendo $v_j^{(i)}$ os números de grupos do tipo j na espécie i , nc é o número de componentes na mistura e ng é o número total de grupos na mistura.

4.3.4. UNIFAC

Há também os modelos termodinâmicos oriundos do modelo UNIQUAC em que os coeficientes de atividade são encontrados essencialmente por contribuição de grupos, ou seja, modelos preditivos, em que tanto a porção combinatorial quanto a residual de G^E dependem da análise dos grupos funcionais das moléculas, como o UNIQUAC *Functional Groups Activity Coefficients*, conhecido pela sigla UNIFAC, e suas modificações. Nos modelos UNIFAC, uma solução com 2 ou mais componentes não é tratada como uma mistura de substâncias, mas sim de grupos funcionais que interagem entre si (ELLIOTT; LIRA, 2012).

O equacionamento do modelo UNIFAC Original (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975) é escrito conforme as Equações (4.33) a (4.39):

$$\ln \gamma_i (\text{combinatorial}) = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (4.33)$$

$$\ln \gamma_i (\text{residual}) = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (4.34)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i (\text{combinatorial}) + \ln \gamma_i (\text{residual}) \quad (4.35)$$

em que $v_k^{(i)}$ é o número de grupos do tipo k na espécie i , $\ln \Gamma_k$ é a contribuição residual do grupo k na mistura e $\ln \Gamma_k^{(i)}$ é a contribuição residual do grupo k em um fluido puro da espécie i . Essas contribuições podem ser calculadas conforme a Equação (4.36):

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (4.36)$$

$$\text{Fração de área do grupo } m = \Theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum X_n Q_n} \quad (4.37)$$

sendo X_m a fração molar do grupo m na solução.

$$X_m = \frac{\sum_i^{nc} v_m^{(i)} x_i}{\sum_i^{nc} \sum_k^{ng} v_k^{(i)} x_i} \quad (4.38)$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left[\frac{-(u_{mn} - u_{nn})}{kT} \right] = \exp \left[\frac{(-a_{mn})}{T} \right] \quad (4.39)$$

em que u_{mn} é a medida da energia de interação entre grupos m e n em J/mol.

Há outras versões do modelo UNIFAC tanto em termos de equacionamento quanto em termos de base de dados originária do ajuste dos parâmetros do modelo. Em 1987, tornou-se conhecido o modelo UNIFAC modificado Dortmund (WEIDLICH; GMEHLING, 1987). Nesse modelo, a interação entre grupos é função da temperatura, porém, em vez de apenas um termo a_{mn} , três termos a_{mn} , b_{mn} e c_{mn} são utilizados para contemplar esta dependência, conforme a Equação (4.40):

$$\Psi_{nm} = \exp \left[\frac{-(a_{mn} + b_{mn}T + c_{mn}T^2)}{T} \right] \quad (4.40)$$

Ainda, o modelo UNIFAC Dortmund redefine os parâmetros de área e de volume, resultando em um equacionamento modificado para a porção combinatorial:

$$\ln \gamma_i (\text{combinatorial}) = 1 - \phi'_i + \ln \phi'_i + 5q_i \cdot \left(1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (4.41)$$

$$\phi'_i = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum x_j r_j^{3/4}} \quad (4.42)$$

O modelo KT-UNIFAC de 2002 propõe que a interação entre grupos seja função da temperatura de acordo com a Equação (4.43) (KANG et al., 2002):

$$\Psi_{nm} = \exp \left[\frac{-(a_{mn,1} + a_{mn,2}(T - T_0))}{T} \right] \quad (4.43)$$

com $T_0 = 298 \text{ K}$.

Na Equação (4.43), $(u_{mn} - u_{nn}) = (a_{mn,1} + a_{mn,2}(T - T_0))$, ou seja, há uma dependência de primeira ordem entre a energia de interação entre grupos e a temperatura.

Em 2011, foram publicados parâmetros de interação para este modelo obtidos a partir de dados termofísicos gerados pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST), resultando no modelo NIST-KT-UNIFAC (KANG et al., 2011). Vale observar que em 2015 ainda foram publicados parâmetros de interação reajustados NIST-KT-UNIFAC para uma série adicional de grupos e subgrupos (KANG; DIKY; FRENKEL, 2015). Porém, neste estudo optou-se pela implementação dos parâmetros de 2011, em vez dos de 2015, devido à acurácia registrada para sistemas contendo ésteres metílicos de ácidos graxos (DIAS et al., 2019; NASCIMENTO et al., 2019).

4.4. Equação de Peng-Robinson: Abordagem ϕ - ϕ

A resolução da Equação (3.10) demanda o cálculo de coeficientes de fugacidade, os quais podem ser obtidos pela equação de estado cúbica de Peng Robinson. Assim como os coeficientes de atividade, os coeficientes de fugacidade são capazes de traduzir em termos matemáticos a não idealidade da fase vapor, bem como da fase líquida.

A equação de Peng Robinson foi desenvolvida com o objetivo de descrever com maior acurácia o volume da fase líquida a partir de uma equação de estado cúbica, o que não era possível de forma satisfatória até então pelas equações de van der Waals, Redlich-Kwong e Soave-Redlich-Kwong. Portanto, a equação de Peng Robinson é considerada como mais adequada à modelagem da fase líquida (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2006). A equação de Peng-Robinson tem a forma da Equação (4.44) (PENG; ROBINSON, 1976):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (4.44)$$

em que b representa o covolume e a refere-se ao parâmetro de energia.

Seja o índice i referente à substância pura i ,

$$a_i(T) = a_i(T_{c_i}) \cdot \alpha_i(T_{r_i}, \omega_i) \quad (4.45)$$

$$a_i(T_{c_i}) = 0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \quad (4.46)$$

$$\alpha_i^{1/2} = 1 + m_i \cdot (1 - T_{r_i}^{1/2}) \quad (4.47)$$

$$m_i = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega_i - 0,26992 \cdot \omega_i^2 \quad (4.48)$$

$$b_i = b_i(T_{c_i}) = 0,07780 \cdot \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (4.49)$$

em que T_{c_i} é a temperatura crítica da espécie i em K, P_{c_i} é a pressão crítica de i em Pa, T_{r_i} é a temperatura reduzida de i em K e ω_i é o fator acêntrico de i , que pode ser entendido como uma medida do desvio da forma de uma molécula em relação a uma esfera (REID; PRAUSNITZ; SHERWOOD, 1977).

Para fatores acêntricos maiores do que 0,49, é sugerida a Equação (4.50) para cálculo do m_i (PENG; ROBINSON, 1978):

$$m_i = 0,379642 + 1,48503 \cdot \omega_i - 0,16423 \cdot \omega_i^2 + 0,016666 \cdot \omega_i^3 \quad (4.50)$$

Quando se trabalha com misturas, tanto o covolume quanto o parâmetro de energia são encontrados através de regras de mistura. Uma sugestão é a regra clássica de mistura tipo um fluido de van der Waals (SANDLER, 1989; SOAVE, 1972):

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (4.51)$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (4.52)$$

com,

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (4.53)$$

em que k_{ij} s são parâmetros de interação binários entre as espécies químicas i e j .

Os coeficientes de fugacidade das fases líquida e vapor podem então ser calculados conforme a Equação (4.54) (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2006):

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln(Z - B) + (Z - 1) \frac{b_i}{b} - \frac{A}{2^{1,5} B} \left[\frac{1}{a} \left(2\sqrt{a_i} \sum_{j=1}^N x_j \sqrt{a_j} (1 - k_{ij}) \right) - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left(\frac{Z + (2^{0,5} + 1)B}{Z - (2^{0,5} + 1)B} \right) \quad (4.54)$$

com:

$$A = \frac{a(T)P}{R^2 T^2} \quad (4.55)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4.56)$$

em que T é a temperatura em K, P é a pressão em Pa e R é a constante dos gases em J/mol·K e Z é o fator de compressibilidade.

4.5. Método de Newton

Para solucionar o modelo de Liaw para o cálculo do FP, é possível utilizar o algoritmo genérico da Figura 1. No entanto, esse algoritmo não especifica a forma de ajustar a nova temperatura do procedimento iterativo. Para resolver este problema, foi proposto um novo algoritmo em que o método de Newton é empregado para encontrar os zeros da função descrita pela Equação (4.57):

$$f(T) = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}} - 1 \quad (4.57)$$

Assim, quando $f(T) = 0$, a Equação (3.9) é satisfeita e o FP é encontrado.

O método de Newton é, em geral, utilizado para encontrar os zeros de uma função contínua e diferenciável, resultando em uma solução numérica da forma $f(T) = 0$ (GILAT; SUBRAMANIAN, 2008). É necessária uma estimativa inicial T_j da solução, para que a próxima solução T_{j+1} seja calculada conforme a expressão:

$$T_{j+1} = T_j - \frac{f(T_j)}{f'(T_j)} \quad (4.58)$$

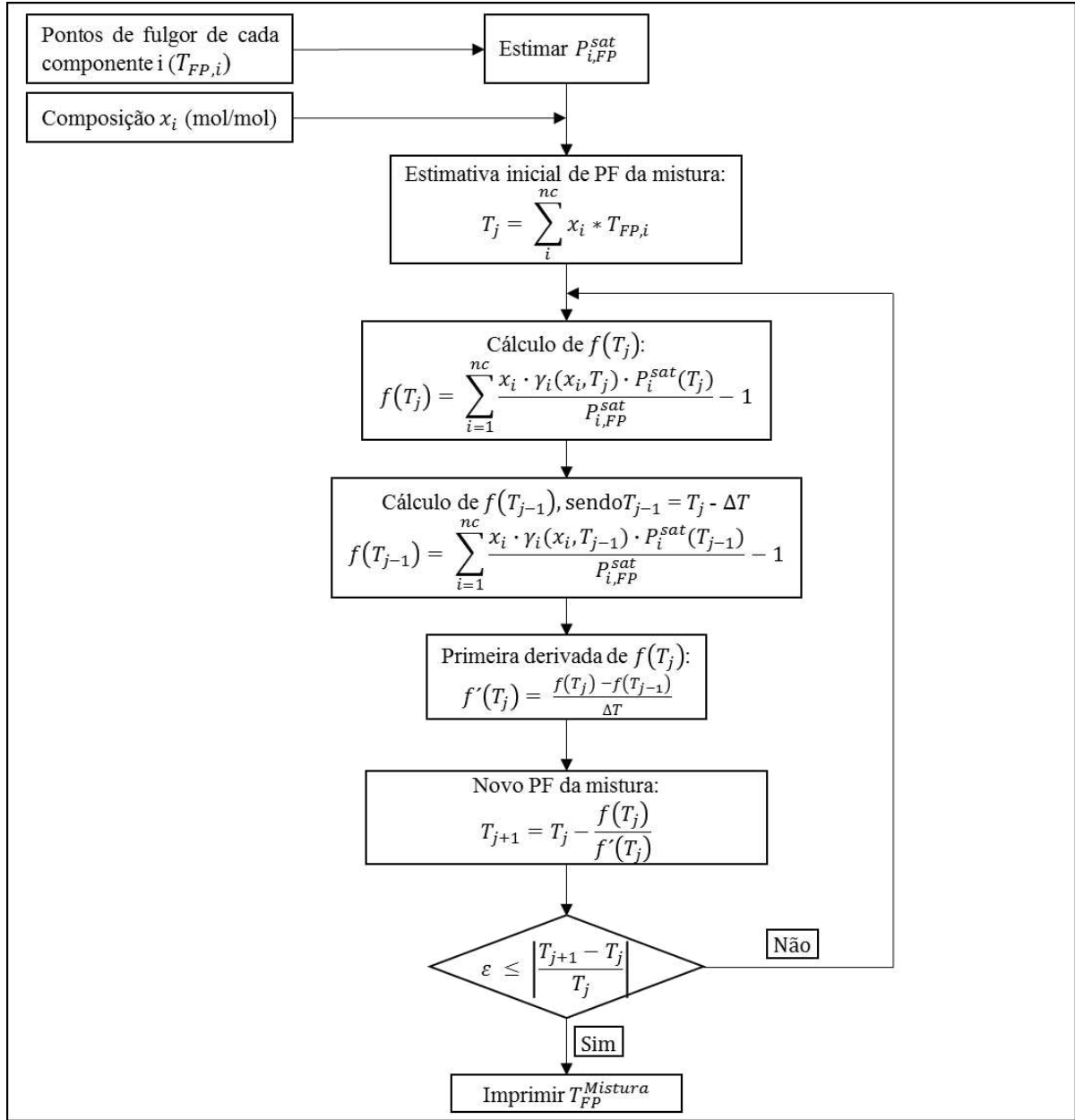
Esse procedimento é realizado até que o erro relativo estimado seja inferior a um valor ε de 10^{-5} :

$$\left| \frac{T_{j+1} - T_j}{T_j} \right| \leq \varepsilon \quad (4.59)$$

O algoritmo da Figura 2 representa a aplicação do método de Newton ao cálculo do FP pelo modelo de Liaw. Vale observar que a primeira derivada $f'(T_j)$ é estimada numericamente por diferença finita regressiva com passo $\Delta T = 0,01 \text{ K}$, conforme a Equação (4.60):

$$f'(T_j) = \frac{df(T_j)}{dT} = \frac{f(T_j) - f(T_j - \Delta T)}{\Delta T} \quad (4.60)$$

Figura 2: Algoritmo em diagrama de blocos para cálculo do FP pelo modelo de Liaw com método de Newton.



Para resolução da Equação (3.10) pelo método de Newton, basta considerar que:

$$f(T) = P \left(\sum \frac{x_i \hat{\phi}_i^l}{P_{i,FP}^{sat}} \right) - 1 \quad (4.61)$$

Assim, a abordagem escolhida para a resolução das Equações (3.9) e (3.10), que devem ser satisfeitas para o cálculo do FP de misturas, é empregar o método de Newton, conforme o algoritmo apresentado na Figura 2.

Além do método de Newton, foram avaliados outros métodos numéricos para resolução dessas equações. Métodos de confinamento, como o da bisseção e o regula falsi foram

descartados devido à necessidade de se conhecer um intervalo de temperaturas que contenha o FP da solução. Esse tipo de abordagem traz certa dificuldade especialmente quando o sistema de interesse apresenta comportamento de mínimo FP. Além disso, o número de iterações necessárias para convergência a um resultado final tende a ser maior por esses métodos do que pelo método de Newton, elevando o custo computacional.

O método da iteração de ponto fixo também foi testado, inicialmente. De acordo com esta abordagem, a Equação (3.9) seria manipulada de modo a explicitar a pressão de saturação do componente $i = 1$. Nesse caso, essa equação seria escrita da forma:

$$g(T) = P_1^{sat} = \left[1 - \sum_{i=2}^{nc} \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}} \right] \frac{P_{1,FP}^{sat}}{x_1 \gamma_1} \quad (4.62)$$

Levando em conta a equação de Antoine, substituindo P_1^{sat} por esta e posteriormente isolando a temperatura, encontramos:

$$T_{j+1} = \frac{B_1}{A_1 - g(T_j)} - C_1 \quad (4.63)$$

Por meio desta Equação, chamada de função de iteração, uma estimativa de FP, T_j , é utilizada no cálculo da próxima estimativa T_{j+1} , até que esses valores se igualem, dentro de uma tolerância. Porém, esta função de iteração não chegou a convergir no cálculo do FP para muitos sistemas. Em geral, esse tipo de abordagem não converge se na vizinhança da solução a derivada da função de iteração tem valor maior do que a unidade em módulo (GILAT; SUBRAMANIAN, 2008). No entanto, essa abordagem pode ser empregada sem maiores problemas para cálculo do FP de soluções binárias contendo um componente não inflamável ou combustível pelo modelo de Liaw e Chiu (2003).

Por fim, o método da secante foi considerado. Este aproxima-se bastante do método de Newton utilizado, visto que neste trabalho, a derivada $f'(T_j)$ foi calculada numericamente por diferenças finitas. Porém neste estudo, o passo da derivada numérica foi mantido em 0,01 K, diferentemente do proposto pelo método da secante, para garantir uma convergência mais rápida.

4.6. Ajuste de Parâmetros

Foi adicionado ao desenvolvimento da ferramenta de cálculo de FP um pequeno módulo para auxiliar o usuário no ajuste de parâmetros de interação necessários ao cálculo de coeficientes de atividade pelos modelos de Wilson, NRTL, UNIQUAC, e ao cálculo de coeficientes de fugacidade pela equação de estado cúbica de Peng Robinson.

Para esse ajuste, é realizada a minimização da Função Objetivo (F.O.) representada pela Equação (4.64).

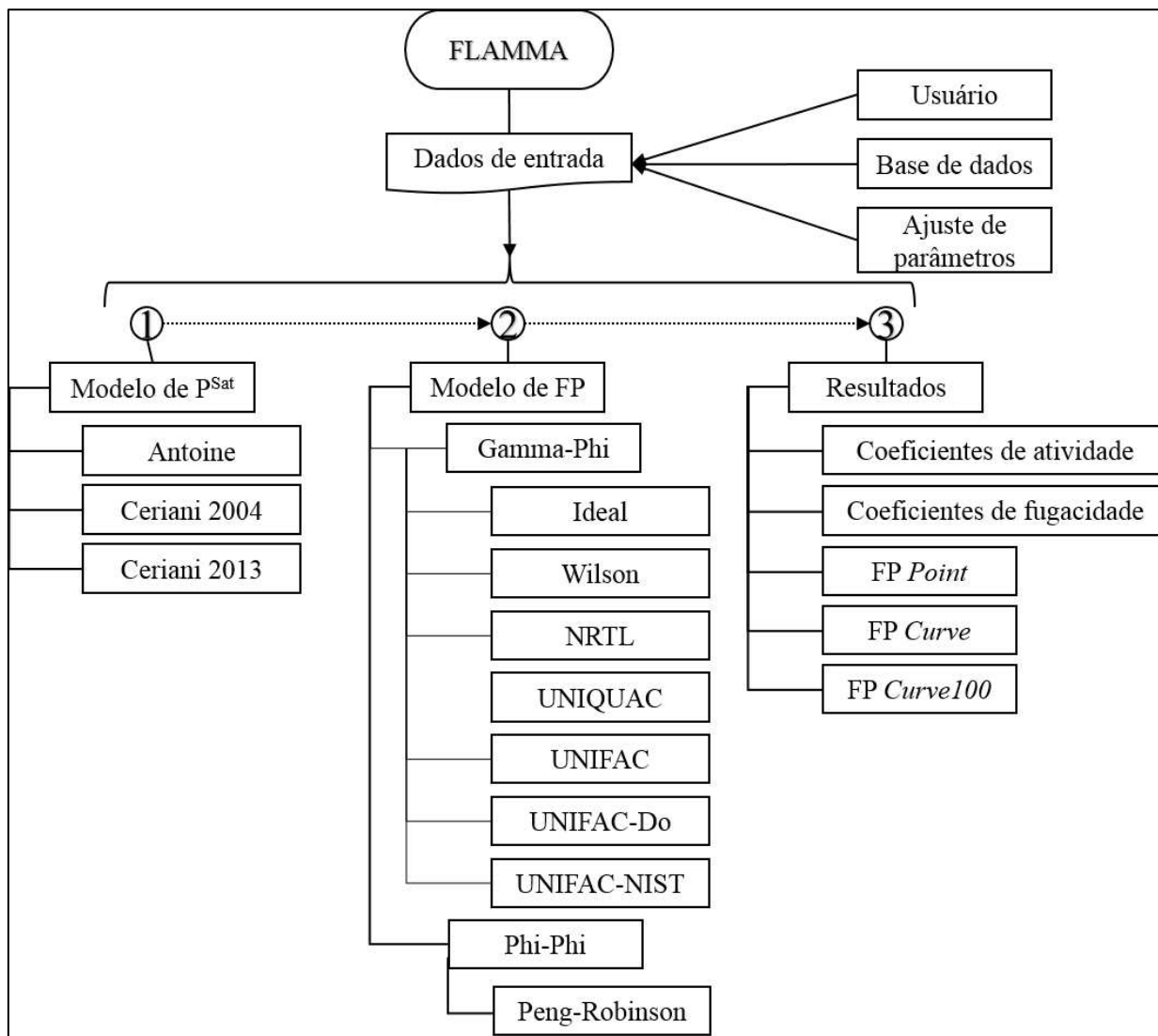
$$OF = \left(\sum_{k=1}^{np} \left| \frac{FP_k^{exp} - FP_k^{calc}}{FP_k^{exp}} \right|^2 \right)^{1/2} \quad (4.64)$$

onde k se refere a um ponto de uma curva de FP de um sistema binário com composição específica e np é o número de pontos com concentrações fixas que resultam em uma curva de FP em função da composição.

A Equação (4.64) representa a norma de um vetor formado por desvios relativos entre valores experimentais e valores calculados. A minimização da norma pode ser realizada pelo usuário através do método GRG não linear disponível no Solver Excel®.

4.7. FLAMMA

A ferramenta *FLAMMA* para predição/cálculo do FP de misturas combustíveis ou inflamáveis foi construída na linguagem de programação VBA para cálculo do FP de sistemas multicomponentes pelo modelo de Liaw e Chiu (2006) e pelo modelo de Jalaei Salmani, Lotfollahi e Mazloumi (2018). As opções de cálculo dos coeficientes de atividade disponíveis ao usuário são: modelo de Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC original, NIST-KT-UNIFAC, chamado aqui de NIST-UNIFAC apenas, e UNIFAC modificado Dortmund (UNIFAC-Do). Assim, o usuário pode escolher entre modelos preditivos e modelos semi-empíricos para o cálculo dos coeficientes de atividade. Ainda, há três opções disponíveis para o cálculo da pressão de saturação: Equação de Antoine e modelos de contribuição de grupos de Ceriani e Meirelles (2004) e Ceriani, Gani e Liu (2013). Há ainda disponível para o usuário um módulo de ajuste de parâmetros para sistemas binários. A Figura 3 apresenta esquematicamente as opções disponíveis para cálculo do FP pela ferramenta.

Figura 3. Representação das funções do programa *FLAMMA*.

Mais detalhes da ferramenta *FLAMMA*, assim como seu manual de uso, encontram-se no Apêndice A.

4.8. *Análise de Resultados*

A análise dos resultados, ou seja, a avaliação da capacidade dos algoritmos implementados em calcular FP de misturas, será feita pela comparação entre valores preditos e valores obtidos experimentalmente. Métodos estatísticos serão empregados com essa finalidade. Na prática, é possível fazer um estudo baseado tanto em erros estatísticos quanto em erros gráficos. Nesse estudo, foram usadas ambas as formas de análise.

A análise com base na determinação de erros estatísticos está fundamentada no cálculo de erros relativos, absolutos ou quadráticos entre valores calculados e valores experimentais. Alguns indicadores das discrepâncias entre dados preditos pelo modelo e dados

experimentais são o MAE (do inglês, *Mean Absolute Error*), o AARE (do inglês, *Average Absolute Relative Error*), o RMSE (do inglês, *Root Mean Square Error*) e o coeficiente de determinação (R^2). As Equações (4.65), (4.66), (4.67) e (4.68) referem-se à estimação desses indicadores respectivamente:

$$MAE = \frac{1}{np} \cdot \sum_{k=1}^{np} |FP_k^{Exp} - FP_k^{Calc}| \quad (4.65)$$

$$AARE (\%) = \frac{100}{np} \cdot \sum_{k=1}^{np} \left(\left| \frac{FP_k^{Exp} - FP_k^{Calc}}{FP_k^{Exp}} \right| \right) \quad (4.66)$$

$$RMSE = \left(\frac{\sum_{k=1}^{np} (FP_k^{Exp} - FP_k^{Calc})^2}{np} \right)^{1/2} \quad (4.67)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{k=1}^{np} (FP_k^{Exp} - FP_k^{Calc})^2}{\sum_{k=1}^{np} (FP_k^{Calc} - \overline{FP})^2} \quad (4.68)$$

onde o índice k se refere a um ponto de composição específica e np é o número de pontos medidos para um mesmo sistema.

O AARE, o MAE e o RMSE foram os indicadores principais empregados na análise de resultados deste trabalho, pois são frequentemente encontrados na literatura. Os cálculos dessas grandezas entre dados experimentais e valores preditos pelo *FLAMMA* para um sistema envolveram sempre todos os pontos experimentais disponíveis para tal sistema. Por exemplo, o trabalho de Carareto et al. (2012) apresenta dados de FP do sistema caproato de etila + etanol para 10 composições molares diferentes. Neste caso, o cálculo do RMSE entre dados experimentais e valores calculados por um modelo selecionado para este sistema foi feito levando em consideração todos os 10 pontos medidos por esses autores, de modo a possibilitar uma análise mais global do desempenho de um modelo em específico para o sistema escolhido. Apesar da generalização, este tipo de análise tem sido bastante empregada na literatura, tanto em termos de RMSE, como de MAE e AARE, conforme visto na revisão bibliográfica (Seção 3).

Além disso, foram calculadas médias de RMSEs e MAEs levando em conta alguns tipos de sistemas semelhantes, conforme realizado por Dias et al. (2019) para sistemas binários formados por ésteres metílicos. Similarmente, neste trabalho, esses tipos de médias foram calculadas apenas englobando sistemas muito semelhantes, visto que o objetivo principal deste é o de entregar uma ferramenta capaz de calcular FPs de misturas e verificar sua aplicabilidade por meio da comparação entre valores calculados e experimentais de FP levando em conta não apenas os sistemas individualmente, mas também os tipos de sistemas estudados. Vale lembrar que a avaliação de RMSEs médios não exclui a discussão dos RMSEs por sistemas ou dos gráficos gerados. Trata-se de mais uma forma de análise dos resultados.

Quando o assunto é análise gráfica de erros, existem duas possibilidades: a plotagem cruzada de dados experimentais e dados calculados em um mesmo gráfico, que além de mostrar o desvio entre valores preditos e valores determinados experimentalmente também aponta a existência ou não de tendências na predição e a sobreposição da plotagem de valores preditos em função da composição em curvas de dados preditos e experimentais.

4.9. *Dados empregados na validação do FLAMMA*

Para validação dos modelos, bem como o ajuste de parâmetros de modelos de G^E , é necessária a obtenção de dados experimentais. Portanto, foram reunidos dados de FP, tanto da literatura quanto dados ainda não publicados que foram determinados no LEF, de misturas envolvendo biocombustíveis, hidrocarbonetos e outros tipos de sistemas, totalizando 109 sistemas (758 pontos experimentais). Os FPs desses sistemas foram calculados pelo *FLAMMA* e comparados aos dados experimentais. O Quadro 2 apresenta todos os sistemas da literatura, incluindo os obtidos no LEF, avaliados na etapa de validação da ferramenta de cálculo do FP.

Quadro 2. Sistemas da literatura utilizados para validação do programa.

Referência	Sistema
Affens e McLaren (1972)	heptano + undecano octano + undecano heptano + octano + undecano heptano + nonano + undecano + dodecano heptano + octano + nonano + undecano + dodecano heptano + octano + nonano + decano + undecano + dodecano
Agarwal, Singh e Chaurasia (2010)	biodiesel de óleo de soja biodiesel de óleo de girassol biodiesel de óleo de cartamo biodiesel de óleo de amendoim biodiesel de óleo de jatropha biodiesel de óleo de palma biodiesel de óleo de karanja biodiesel de óleo de mahua
Carareto et al. (2012)	etanol + decanoato de etila etanol + laurato de etila etanol + miristato de etila etanol + palmitato de etila etanol + oleato de etila etanol + linoleato de etila
Chi et al. (2013)	cis-decalina + nonano cis-decalina + decano cis-decalina + undecano trans-decalina + nonano trans-decalina + decano trans-decalina + undecano
Dias et al. (2019) – Medidos no LEF	octanoato de metila + decanoato de metila octanoato de metila + laurato de metila octanoato de metila + miristato de metila octanoato de metila + palmitato de metila octanoato de metila + estearato de metila octanoato de metila + oleato de metila decanoato de metila + laurato de metila decanoato de metila + mitistato de metila decanoato de metila + palmitato de metila decanoato de metila + estearato de metila decanoato de metila + oleato de metila laurato de metila + miristato de metila laurato de metila + palmitato de metila laurato de metila + estearato de metila laurato de metila + oleato de metila miristato de metila + palmitato de metila miristato de metila + estearato de metila miristato de metila + oleato de metila palmitato de metila + estearato de metila

Quadro 2. Continuação

Referência	Sistema
el-Araby et al. (2018)	biodiesel de óleo de palma
Gülüm e Bilgin (2015)	biodiesel de óleo de milho
Hristova (2013)	heptano + o-xileno heptano + m-xileno heptano + etil-benzeno
LEF (não publicado)	dodecano + octanoato de metila dodecano + decanoato de metila dodecano + laurato de metila dodecano + etanol tetradecano + etanol hexadecano + etanol
Li et al. (2014)	heptano + octano octano + dodecano nonano + decano nonano + dodecano octano + decano + dodecano nonano + decano + undecano nonano + decano + dodecano
Liaw et al. (2002)	heptano + octano
Liaw e Chiu (2006)	metanol + etanol metanol + isopropanol
Liaw, Gerbaud e Li (2011)	acetato de metila + acrilato de metila octano + 1-butanol metanol + acrilato de metila álcool isoamílico + acetato de isoamila octano + etanol octano + 2-butanol octano + isopropanol
Luning Prak et al. (2014)	etil-benzeno + hexadecano tolueno + hexadecano
Nascimento et al. (2019) – Medidos no LEF	dodecano + decanoato de etila dodecano + laurato de etila dodecano + miristato de etila dodecano + palmitato de etila dodecano + estearato de etila dodecano + oleato de etila dodecano + linoleato de etila
Nascimento et al. (2020) – Medidos no LEF	biodiesel de óleo de milho biodiesel de óleo de canola biodiesel de óleo de soja biodiesel de óleo de algodão octanoato de etila + laurato de etila octanoato de etila + miristato de etila octanoato de etila + palmitato de etila octanoato de etila + estearato de etila

Quadro 2. Continuação.

Referência	Sistema
Nascimento et al. (2020) – Medidos no LEF	decanoato de etila + miristato de etila decanoato de etila + palmitato de etila decanoato de etila + estearato de etila laurato de etila + miristato de etila laurato de etila + palmitato de etila laurato de etila + estearato de etila miristato de etila + palmitato de etila miristato de etila + estearato de etila
Noorollahy, Moghadam e Ghasrodashti (2010)	1-propanol + octano 1-propanol + decano octano + decano
Phoon et al. (2016)	biodiesel + diesel + 1-butanol biodiesel + diesel + 1-pentanol biodiesel + diesel + 1-hexanol
Zarringhalam Moghaddam, Rafiei e Khalili (2012)	pentanol + hexanol hexanol + ciclohexanona pentanol + ciclohexanona

4.9.1. Banco de dados de FP de substâncias puras

Como o cálculo do FP de soluções compostas por diferentes substâncias pela regra de mistura de Liaw depende dos FPs de cada espécie química presente na solução, foi construída uma base de dados, que pode ser consultada no *FLAMMA*, contendo os FPs de 60 substâncias, as quais são listadas na Tabela A-2 do Apêndice B. Dentre elas estão presentes ésteres etílicos e metílicos de ácidos graxos (componentes do biodiesel), hidrocarbonetos (componentes do petróleo), álcoois e outras espécies pertencentes a diferentes funções orgânicas, como éteres, cetonas e aldeídos inflamáveis ou combustíveis.

4.9.2. Banco de dados de constantes de Antoine

Conforme exposto no Item 4.1 (Modelos de Pressão de Vapor), a equação de Antoine é empregada para a estimativa da pressão de saturação de cada componente puro. Portanto, foram reunidos na base de dados do *FLAMMA* parâmetros de Antoine de 60 substâncias (Tabela A-3 do Apêndice C).

4.9.3. Banco de dados de parâmetros de interação

Parâmetros de interação entre espécies químicas ajustados de dados de ELV também foram incluídos na base de dados disponível no *FLAMMA*. Tais parâmetros foram obtidos majoritariamente da coleção Dechema (GMEHLING; ONKEN, 1977). Os mesmos

podem ser verificados na base de dados do *FLAMMA*. Para o modelo de Wilson, os volumes molares das substâncias registradas na base de dados foram obtidos da coleção Dechema, além dos trabalhos de Pratas et al. (2010) e do *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (HEYNES; LIDE; BRUNO, [s.d.]) para os ésteres metílicos e etílicos e do trabalho de Sikorska et al. (2010) para o n-propanol.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A validade do *FLAMMA* foi verificada a partir da comparação de valores de FP preditos e valores de FP experimentais de diversos sistemas envolvendo biocombustíveis, como diversos biodieseis e o etanol, conforme exposto no Quadro 2. Além disso, a aplicabilidade de modelos de coeficiente de atividade à descrição da não idealidade de diferentes sistemas no cálculo do FP foi averiguada. Tanto dados da literatura quanto dados obtidos no LEF foram empregados nesta etapa. Os testes de validação foram divididos de acordo com o sistema estudado nas categorias: biodiesel (misturas de ésteres), biodiesel + álcool, biodiesel + hidrocarboneto, álcool + hidrocarboneto, biodiesel + álcool + hidrocarboneto, hidrocarbonetos e outros tipos de sistemas, os quais envolvem outras funções orgânicas.

5.1. Biodiesel

Sabe-se que o biodiesel é formado por ésteres de ácidos graxos, que se originam da reação de transesterificação de um triacilglicerol com um álcool de cadeia curta, o etanol ou o metanol, na presença de um catalisador (YUSOFF; XU; GUO, 2014). Se produzido a partir do metanol, o biodiesel é composto por ésteres metílicos de ácidos graxos. Por outro lado, o biodiesel proveniente do etanol é formado por ésteres etílicos de ácidos graxos. O biodiesel metílico é mais comumente produzido ao redor do mundo devido ao menor custo do metanol em relação ao etanol (YUSOFF; XU; GUO, 2014). Mas por outro lado, o etanol é oriundo de fonte renovável e, no Brasil, é produzido abundantemente (DE ANDRADE JUNIOR et al., 2019).

Portanto, FPs de misturas formadas por ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos foram avaliados. Primeiro, o comportamento de pares formados entre éster + éster foi analisado. Posteriormente, misturas de pelo menos 3 ésteres foram estudados para simular biodieseis, uma clara vantagem desse biocombustível se comparado ao petróleo pois, pode-se afirmar que, na sua maioria, 3 ou 4 componentes representam cerca de 80 % da sua composição (COSTA et al., 2012).

Em 2019, Dias et al. (2019) publicaram um estudo contendo FPs de dezenove sistemas binários, totalizando 114 pontos experimentais, formados por ésteres metílicos de ácidos graxos, componentes do biodiesel metílico. Esses autores empregaram o modelo de Liaw combinado a modelos de coeficiente de atividade do tipo UNIFAC e ao modelo de Ceriani e Meirelles (2004) à predição de FPs. Assim, para efeito de validação do *FLAMMA*, os FPs de

tais sistemas foram recalculados a partir do algoritmo obtido. Os desvios entre valores experimentais e calculados pelo programa em termos de RMSEs estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. RMSEs (K) entre valores preditos pelo *FLAMMA* e valores experimentais de sistemas binários formados por ésteres metílicos.

Sistemas (*Cx:y)	Ideal		UNIFAC		UNIFAC-Do		NIST-UNIFAC	
	<i>FLAMMA</i>	Lit.	<i>FLAMMA</i>	Lit.	<i>FLAMMA</i>	Lit.	<i>FLAMMA</i>	Lit.
C08:0 + C10:0	0,54	0,55	0,54	0,56	0,55	0,57	0,54	0,57
C08:0 + C12:0	0,31	0,45	0,34	0,51	0,38	0,57	0,37	0,56
C08:0 + C14:0	0,32	0,35	0,30	0,51	0,39	0,66	0,37	0,63
C08:0 + C16:0	0,44	0,33	0,44	0,70	0,62	0,95	0,60	0,93
C08:0 + C18:0	1,90	1,01	1,37	0,75	1,16	0,89	1,18	0,89
C08:0 + C18:1	1,32	1,04	0,49	1,06	0,37	0,96	0,43	0,83
C10:0 + C12:0	0,42	0,46	0,43	0,47	0,44	0,48	0,44	0,48
C10:0 + C14:0	0,54	0,66	0,59	0,73	0,55	0,76	0,62	0,76
C10:0 + C16:0	0,51	0,52	0,66	0,71	0,74	0,79	0,74	0,79
C10:0 + C18:0	2,02	1,57	1,75	1,29	1,67	1,25	1,66	1,51
C10:0 + C18:1	0,79	0,44	0,79	1,47	1,00	0,97	0,89	1,49
C12:0 + C14:0	0,82	0,84	0,83	0,85	0,84	0,86	0,84	0,86
C12:0 + C16:0	0,55	0,57	0,56	0,59	0,56	0,6	0,56	0,6
C12:0 + C18:0	0,54	0,91	0,64	1,10	0,67	1,13	0,68	1,15
C12:0 + C18:1	0,44	0,56	0,50	1,31	0,55	1,04	0,49	1,62
C14:0 + C16:0	0,22	0,24	0,21	0,23	0,21	0,23	0,21	0,23
C14:0 + C18:0	0,66	0,74	0,66	0,76	0,66	0,76	0,66	0,76
C14:0 + C18:1	0,74	0,59	0,73	1,65	0,73	1,51	0,74	1,87
C16:0 + C18:0	0,87	0,93	0,87	0,93	0,87	0,93	0,87	0,93
RMSE médio (K)	0,73	0,67	0,67	0,85	0,68	0,84	0,68	0,92

Dados experimentais do trabalho de Dias et al. (2019).

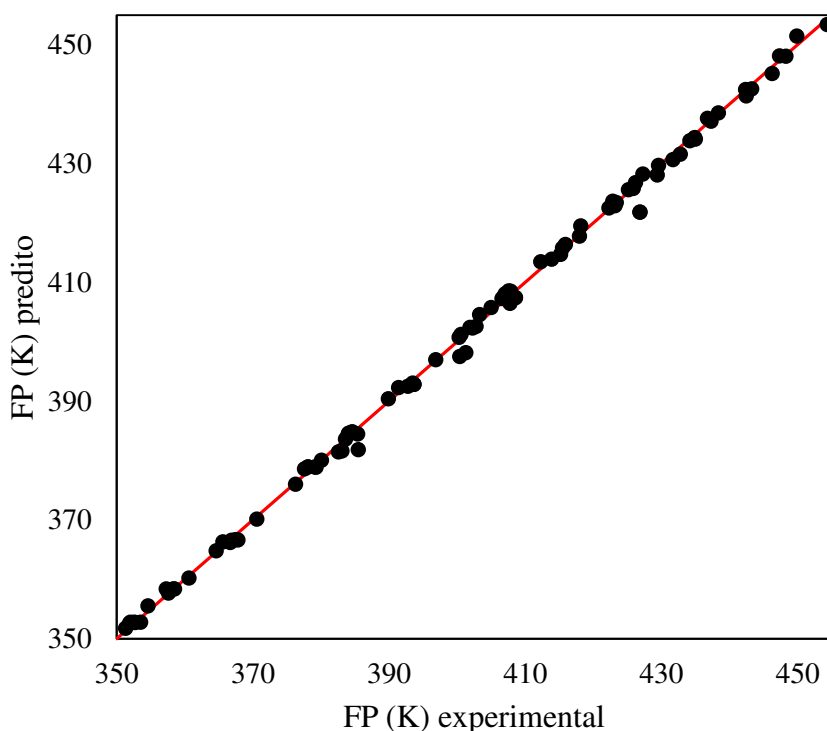
Lit. refere-se ao trabalho de Dias et al. (2019).

*Cx:y: x representa o número de carbonos referentes ao ácido graxo originário; y representa o número de insaturações. Assim, C08:0 representa octanoato de metila, C10:0 decanoato de metila, C12:0 laurato de metila, C14:0 miristato de metila, C16:0 palmitato de metila, C18:0 estearato de metila e C18:1 oleato de metila.

Observa-se, pela Tabela 1, que os RMSEs médios entre valores preditos e experimentais são menores do que 1 K para todos os modelos empregados, o que sugere acurácia na predição. É interessante notar que os modelos UNIFAC não necessariamente melhoraram a predição do FP para muitos dos sistemas. De fato, os RMSEs médios obtidos pelos quatro modelos testados, ideal (RMSE 0,73 K), UNIFAC (RMSE 0,67 K), UNIFAC-Do (0,68 K) e NIST-UNIFAC (0,68 K), são comparáveis entre si, o que mostra que o modelo Ideal é suficiente para predizer o FP de tais sistemas. Esses resultados são próximos do obtido por Dias et al. (2019), que observaram que o caráter ideal das misturas binárias formadas pelos ésteres metílicos estudados, dispensa o uso de modelos mais sofisticados para o cálculo do FP destas. Os RMSEs médios obtidos por Dias et al. (2019) foram 0,67 K para o modelo Ideal,

0,85 K para o modelo UNIFAC, 0,84 K para o modelo UNIDAC Dortmund e 0,92 K para o modelo NIST-UNIFAC. Apesar de haver diferença entre os RMSEs obtidos pelos autores e os obtidos pelo *FLAMMA*, essa diferença é menor do que o erro associado à medição do FP (0,6 K a 2,9 K). Ainda, há alguma distinção entre os critérios de parada e métodos numéricos dos algoritmos utilizados, visto que aqui foi utilizado o método de Newton e os autores utilizaram o Solver com o método *generalized reduced gradient*. Ou seja, os resultados obtidos, quando obtidos numericamente, tendem a não ser exatos, de modo que variações de resultados entre os métodos são esperadas. Assim, observa-se que a ferramenta *FLAMMA* resultou em valores preditos de FP em conformidade com o que é encontrado na literatura para sistemas binários envolvendo ésteres metílicos de ácidos graxos. A Figura 4 possibilita visualizar essa conformidade de modo qualitativo, visto que os pontos do gráfico de valores preditos versus experimentais aproximam-se da diagonal.

Figura 4. Valores preditos pelo *FLAMMA* pelo modelo Ideal versus valores experimentais para sistemas binários contendo ésteres metílicos.



Dados experimentais do trabalho de Dias et al. (2019).

É interessante notar que as médias dos RMSEs apresentadas na Tabela 1 foram calculadas de modo que uma análise mais generalista fosse feita, seguindo a análise realizada pelo trabalho de (DIAS et al., 2019). Essa generalização pode ser razoável devido ao fato de envolver apenas sistemas binários formados por combinações entre ésteres metílicos de ácidos

graxos, ou seja, sistemas semelhantes. É evidente que desta forma há a possibilidade de que a análise dos desempenhos dos modelos de predição para cada sistema individualmente seja menos rigorosa, porém, o gráfico da Figura 4 de valores preditos pelo modelo ideal versus experimentais demonstra que, de fato, este modelo se adequa a esses sistemas, conforme concluído pela análise anterior.

Sabendo que as interações entre ésteres metílicos tendem a ser ideais, parâmetros de interação de modelos como NRTL, Wilson e UNIQUAC não foram ajustados a partir de dados experimentais para esses sistemas. Porém, os modelos do tipo UNIFAC foram novamente empregados para o cálculo de FPs de biodieseis metílicos diversos encontrados na literatura. A Tabela 2 apresenta as composições, bem como as referências, dos biodieseis avaliados. Como as composições desses biodieseis foram disponibilizadas pelos autores em base mássica, elas foram transformadas para base molar. Porém, foi realizada a normalização das composições a fim de eliminar componentes presentes em quantidades menores que 1% em massa ou componentes cujos FPs não estivessem disponíveis na literatura ou na base de dados do LEF.

Tabela 2. Composições dos biodieseis metílicos avaliados em % mássica, conforme apresentados na literatura.

Éster	Cx:y	Biodiesel									
		soja ¹	girassol ¹	cartamo ¹	amendoim ¹	jatropha ¹	palma ¹	karanja ¹	mahua ¹	palma ²	milho ³
laurato de metila	C12:0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,64	-
miristato de metila	C14:0	-	-	-	-	-	-	-	-	1,02	-
palmitato de metila	C16:0	13,9	6	7,3	10,6	14,9	43,6	11,6	24,2	40,2	15,19
palmitoleato de metila	C16:1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,36	-
estearato de metila	C18:0	2,1	5,9	1,9	1	9,5	4,5	7,5	25,8	4,6	-
oleato de metila	C18:1	23,2	16	13,6	49,9	40,5	40,5	51,6	37,2	42,4	46,954
linoleato de metila	C18:2	56,2	71,4	77,2	33,4	34,7	10,1	16,6	12,8	9,9	34,243
linolenato de metila	C18:3	4,3	0,6	0	0,15	0,3	0,2	0	0	0,47	1,276
araquidato de metila	C20:0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	0,754
gadoleato de metila	C20:1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,33	-
beheniato de metila	C22:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
erucato de metila	C22:1	0	0	0	0,2	0	0,1	0	0	-	-
lignocerato de metila	C24:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,439

¹Agarwal, Singh e Chaurasia (2010); ²el-Araby et al. (2018); ³Gülüm e Bilgin (2015)

Tabela 3. Composições normalizadas em fração molar dos biodieseis metílicos avaliados.

Éster	Cx:y	Biodiesel									
		soja	girassol	cartamo	amendoim	jatropha	palma	karanja	mahua	palma	milho
laurato de metila	C12:0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-
miristato de metila	C14:0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-
palmitato de metila	C16:0	0,16	0,07	0,08	0,12	0,16	0,47	0,14	0,26	0,44	0,18
estearato de metila	C18:0	0,02	0,06	0,02	0,01	0,09	0,04	0,08	0,25	0,40	-
oleato de metila	C18:1	0,24	0,16	0,13	0,52	0,40	0,39	0,58	0,36	0,09	0,47
linoleato de metila	C18:2	0,58	0,72	0,77	0,35	0,35	0,10	0,19	0,13	0,04	0,35

A Tabela 3 apresenta as composições normalizadas em fração molar dos biodieseis da literatura, objetos de estudo desse trabalho. Com posse dessas composições, foi possível estimar FPs desses biodieseis e compará-los com os resultados experimentais da literatura. Os FPs de cada componente puro incluído no cálculo do FP dos biodieseis estão dispostos na Tabela 4. FPs obtidos experimentalmente de cada biodiesel, assim como FPs preditos pelo *FLAMMA* podem ser visualizados na Tabela 5. O modelo de Ceriani e Meirelles (2004) foi utilizado novamente para o cálculo da pressão de saturação de cada componente.

Tabela 4. FPs de ésteres metílicos puros.

Éster	Cx:y	FP (K)
laurato de metila ¹	C12:0	398,4
miristato de metila ¹	C14:0	419,7
palmitato de metila ¹	C16:0	440,3
estearato de metila ¹	C18:0	455,5
oleato de metila ¹	C18:1	445,8
linoleato de metila ²	C18:2	451,5

¹Dias et al. (2019); ²Catoire e Naudet (2004) com B_P de Heynes, Lide e Bruno [s.d.].

Tabela 5. FPs experimentais e preditos (*FLAMMA*) dos biodieseis metílicos.

biodiesel	FP (K)				
	Exp.	Ideal	UNIFAC	UNIFAC-Do	NIST-UNIFAC
soja ¹	404	447,1	447,0	448,0	447,0
girassol ¹	443	449,2	449,1	449,8	449,2
cartamo ¹	453	449,0	449,0	449,6	449,0
amendoim ¹	431	445,6	445,5	446,9	445,6
jatropha ¹	443	446,1	446,0	447,3	446,1
palma ¹	455	442,2	442,2	443,8	442,2
karanja ¹	433	445,1	445,0	446,5	445,1
mahua ¹	402	445,5	445,4	446,8	445,4
palma ²	469	443,7	440,7	442,4	440,7
milho ³	442	445,1	445,1	446,4	445,1
MAE (K)		16,7	17,0	17,4	17,0

¹Agarwal, Singh e Chaurasia (2010); ²el-Araby et al. (2018); ³Gülüm e Bilgin (2015).

Conforme pode ser observado da Tabela 5 e pela Figura 5, a predição do FP pelos modelos ideal e modelos tipo UNIFAC não foi acurada para sistemas em que o FP do biodiesel era muito menor ou maior do que FPs de seus componentes puros. Para biodieseis, comportamentos de mínimo FP não são esperados, devido ao caráter das interações entre os ésteres, que são, em geral, quase ideais. FPs de soluções binárias formadas por ésteres metílicos têm valores intermediários entre o FP do éster mais inflamável e o do menos inflamável (DIAS

et al., 2019). Assim, seria pouco provável obter um FP para o biodiesel menor do que os FPs de seus constituintes. De fato, a Figura 5 mostra que os FPs preditos dos biodieseis foram maiores do que 398,4 K (FP do octanoato de metila) e menores do que 455,55 K (FP do estearato de metila). Em média, os modelos UNIFAC resultaram em predições próximas ao calculado pelo modelo Ideal. Este comportamento era esperado, visto que já havia sido observado anteriormente para misturas binárias de ésteres metílicos de ácidos graxos, tanto pelo trabalho de Dias et al. (2019), quanto pelo calculado pelo *FLAMMA*. Porém, em geral os MAEs médios obtidos para os biodieseis variam de 16,7 K a 17,4 K, o que sugere a não conformidade entre valores preditos e experimentais. Vale notar que não foram disponibilizados dados referentes ao teor de glicerol ou álcoois, como o metanol ou etanol, na composição destes biodieseis. Essas impurezas, especialmente os álcoois, podem afetar o FP do biodiesel e devem ser levadas em conta nos cálculos de FP. Existe também a possibilidade de a normalização das composições, eliminando componentes com teor de menos de 1% em massa, ter sido fonte de inacurácia nas predições de FP. Em especial, esses erros podem ser devido à não consideração de forças atrativas ou repulsivas entre os ésteres desconsiderados.

Vale observar que ainda que haja diferença entre métodos de medição dos FPs dos componentes puros (vaso fechado ASTM D6450) e dos biodieseis (vaso fechado Pensky-Martens), não se espera que as divergências encontradas através dos cálculos se devam totalmente a isso, pois as composições dos biodieseis metílicos aqui avaliados se assemelham em termos de seus componentes majoritários, sendo eles metil palmitato, metil estearato, metil oleato e metil linoleato e por isso não deveria haver grande discrepância entre os FPs medidos para cada biodiesel. Adicionalmente, a comparação entre FPs de ésteres etílicos puros medidos por esses dois métodos mostra divergência inferior a 9,4 K entre medições por cada método para cada éster com pureza superior a 98% (NASCIMENTO et al., 2020).

(NASCIMENTO et al., 2020). Ou seja, não houve distinção entre a predição do FP utilizando esses dois modelos.

Tabela 6. Composição molar de biodieseis etílicos.

Éster	Biodiesel			
	Soja	Algodão	Milho	Canola
Palmitato de etila	0,071	0,252	0,141	0,077
Estearato de etila	0,031	0,022	0,022	0,031
Oleato de etila	0,298	0,167	0,359	0,585
Linoleato de etila	0,599	0,559	0,478	0,307

Fonte: adaptado de Nascimento et al. (2020).

Tabela 7. FPs experimentais e calculados de biodieseis etílicos

Biodiesel	FP (K)				
	Exp.	Ideal	UNIFAC	UNIFAC-Do	NIST-UNIFAC
Soja	456,5	454,9	454,8	454,9	454,9
Algodão	455,9	451,9	451,9	452,0	451,9
Milho	456,4	453,9	453,9	454,0	453,9
Canola	458,4	455,5	455,4	455,5	455,4

Fonte: adaptado de Nascimento et al. (2020).

Os MAEs entre valores preditos e calculados para os biodieseis etílicos apresentados na Tabela 8 mostram que, conforme observado anteriormente para as misturas formadas por ésteres metílicos e os biodieseis metílicos, não há grande distinção entre os valores preditos por modelos UNIFAC e os preditos pelo modelo Ideal (NASCIMENTO et al., 2020). De fato, a diferença entre os valores preditos pelos modelos utilizados para um biodiesel específico é da ordem de 10^{-1} . Tal fato pode ser explicado também pela composição dos biodieseis estudados, que incluem palmitato de etila (C16:0), estearato de etila (C18:0), oleato de etila (C18:1) e linoleato de etila (C18:2). Assim, os biodieseis etílicos avaliados contêm apenas ésteres etílicos com tamanhos de cadeia carbônica próximos. Portanto, o comportamento quase ideal dessas soluções é, provavelmente, devido à similaridade de forma e função química entre seus constituintes (NASCIMENTO et al., 2020).

Tabela 8. MAEs entre valores preditos e observados para biodieseis etílicos.

Biodiesel	MAE (K)			
	Ideal	UNIFAC	UNIFAC-Do	NIST-UNIFAC
soja	1,6	1,7	1,6	1,6
algodão	4,0	4,0	3,9	4,0
milho	2,5	2,5	2,4	2,5
canola	2,9	3,0	2,9	3,0
Máx. MAE (K)	4,0	4,0	3,9	4,0
Mín. MAE (K)	1,6	1,7	1,6	1,6

Fonte: adaptado de Nascimento et al. (2020).

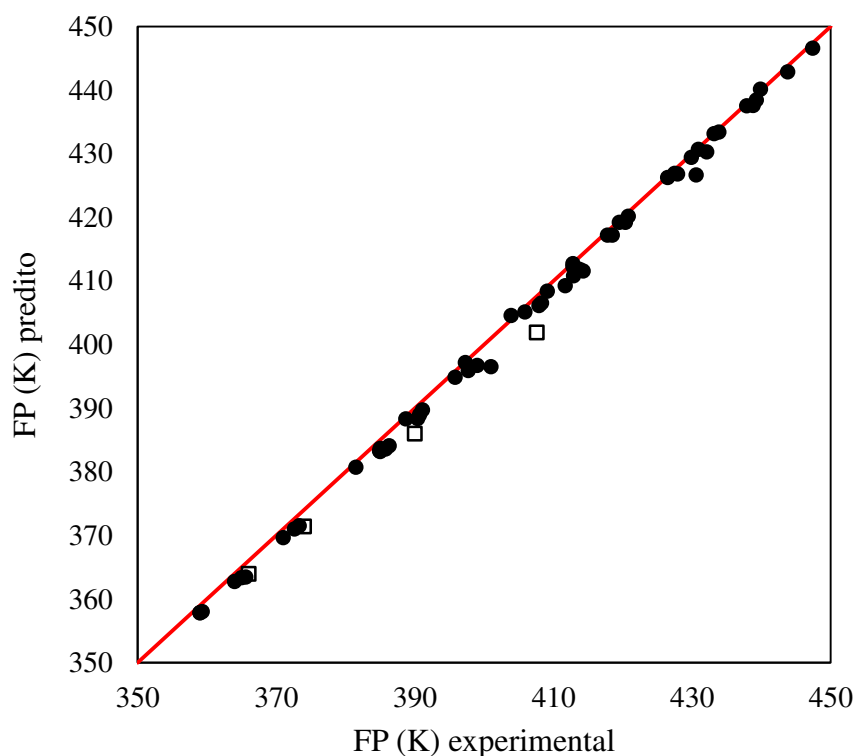
Apesar de as predições dos FPs dos biodieseis etílicos terem sido realizadas pelo *FLAMMA* em Nascimento et al. (2020), as predições dos FPs dos sistemas binários formados por ésteres etílicos de ácidos graxos saturados foram feitas pelo Solver Excel pelo método *generalized reduced gradient* com coeficientes de atividade calculados pela extensão *Simulis Thermodynamics*. Assim, as predições dos FPs desses sistemas foram refeitas, desta vez pelo *FLAMMA*, resultando nos RMSEs da Tabela 9, que estão de acordo com os valores obtidos pelo Solver por Nascimento et al. (2020), exceto por diferenças da ordem de 10^{-1} K, as quais se devem provavelmente à diferença entre os métodos numéricos empregados em termos de tolerância e critério de parada. No trabalho da *Fuel*, o modelo NIST-UNIFAC não foi avaliado. Observou-se que os modelos UNIFAC, neste caso, são capazes de melhorar a predição do FP. Verificou-se que, como discutido na publicação, quando as cadeias carbônicas dos ácidos graxos originários divergem de 6 a 10 carbonos, é justificável o uso de modelos de coeficiente de atividade para descrever a fase líquida. Os RMSEs obtidos são inferiores a 3,51 K, o qual corresponde à predição do FP pelo modelo Ideal para o sistema formado por octanoato de etila (C8:0) e estearato de etila (C18:0). Este encontra-se evidenciado como quadrado vazado no gráfico da Figura 6.

Tabela 9. RMSEs (K) entre valores preditos (modelo Ideal) e experimentais de sistemas binários formados por ésteres etílicos de ácidos graxos saturados.

Sistema	Ideal	UNIFAC	NIST-UNIFAC	UNIFAC-Do
octanoato de etila + laurato de etila	1,33	1,25	1,20	1,20
octanoato de etila + miristato de etila	1,80	1,55	1,43	1,42
octanoato de etila + palmitato de etila	2,51	2,05	1,86	1,86
octanoato de etila + estearato de etila	3,51	2,72	2,42	2,44
decanoato de etila + miristato de etila	0,88	0,88	0,88	0,88
decanoato de etila + palmitato de etila	1,53	1,40	1,36	1,37
decanoato de etila + estearato de etila	1,92	1,56	1,45	1,49
laurato de etila + miristato de etila	0,61	0,60	0,59	0,59
laurato de etila + palmitato de etila	1,42	1,37	1,36	1,36
laurato de etila + estearato de etila	1,54	1,40	1,36	1,38
miristato de etila + palmitato de etila	0,29	0,28	0,28	0,28
miristato de etila + estearato de etila	0,79	0,73	0,71	0,72
RMSE médio (K)	1,51	1,31	1,24	1,25

Dados experimentais em Nascimento et al. (2020).

Figura 6. Valores preditos versus experimentais para sistemas binários formados por ésteres etílicos de ácidos graxos saturados. o sistema destacado pelo símbolo □ é composto por octanoato de etila e estearato de etila.



Dados experimentais em Nascimento et al. (2020).

5.2. Biodiesel + álcool etílico

Há estudos que visam a adição de álcoois ao biodiesel para melhoria de performance de combustão e propriedades do biodiesel a baixas temperaturas, como viscosidade, ponto de névoa e ponto de fluidez (BHALE; DESHPANDE; THOMBRE, 2009; VERMA; SHARMA; DWIVEDI, 2016; ZHU et al., 2011). Por isso, foram avaliados FPs de misturas formadas por biodiesel etílico e etanol. Valores preditos pelo *FLAMMA* foram comparados a valores experimentais do estudo realizado por Carareto et al. (2012). O conjunto de dados de FP de Carareto et al. (2012) também foi utilizado para realização da otimização de parâmetros de interação binária dos modelos semi-empíricos de coeficiente de atividade de Wilson, NRTL e UNIQUAC.

O modelo empregado para o cálculo da pressão de saturação foi o de Ceriani, Gani e Liu (2013), visto que este modelo foi atualizado com base em um conjunto de dados maior e mais completo em relação ao modelo de 2004. Apesar de o *FLAMMA* disponibilizar para o usuário parâmetros da equação de Antoine para 9 ésteres etílicos, estes não cobrem toda a faixa de temperatura dos FPs medidos por Carareto et al (2012). Neste caso, para evitar extrapolações, o modelo de Ceriani et al. (2013), mais atual, foi empregado.

A aplicabilidade de modelos do tipo UNIFAC, além do modelo ideal, ao cálculo do FP dos sistemas formados por etanol + éster etílico foi avaliada. A Figura 7 exibe os valores preditos de FP pelo modelo de Liaw com base em modelos UNIFAC para os sistemas formados por etanol + ésteres etílicos. Os gráficos listados de (a) a (f) refletem os RMSEs que são apresentados na Tabela 10.

Figura 7. FP experimental e calculado (modelos UNIFAC, UNIFAC-Do e NIST-UNIFAC) de sistemas binários formados por etanol + éster etílico.

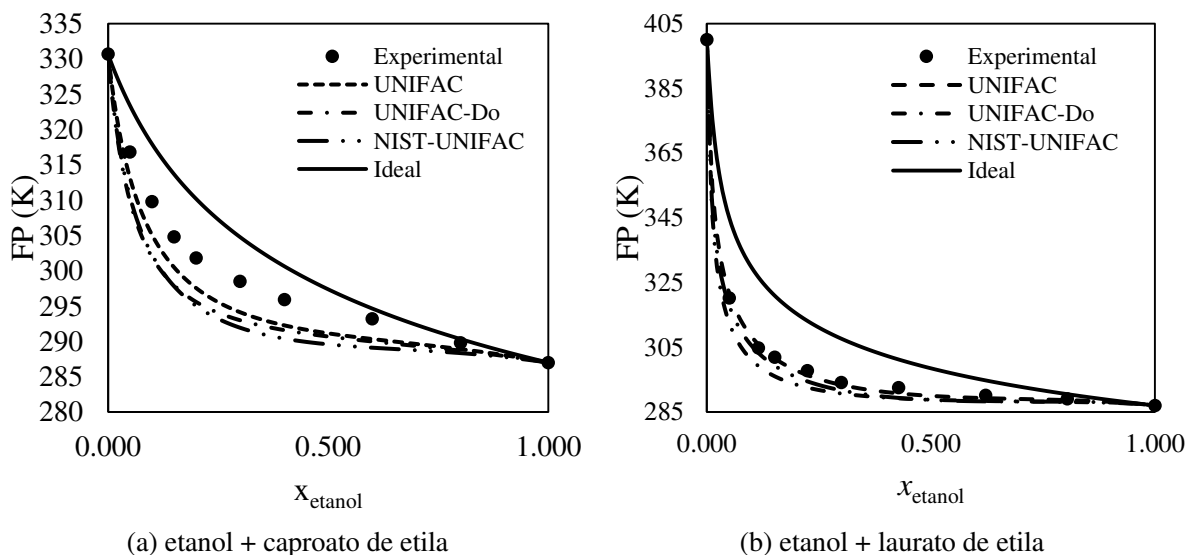
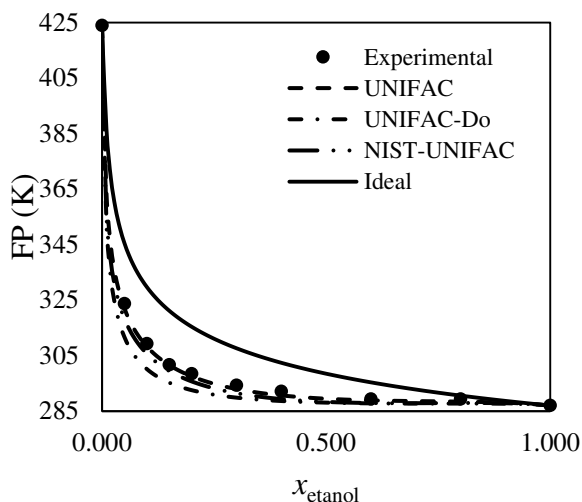
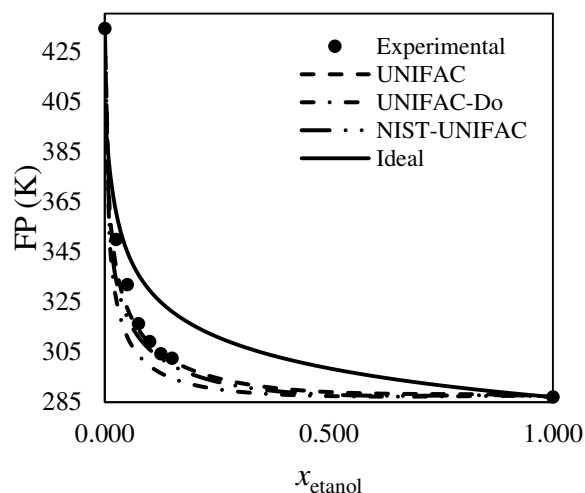


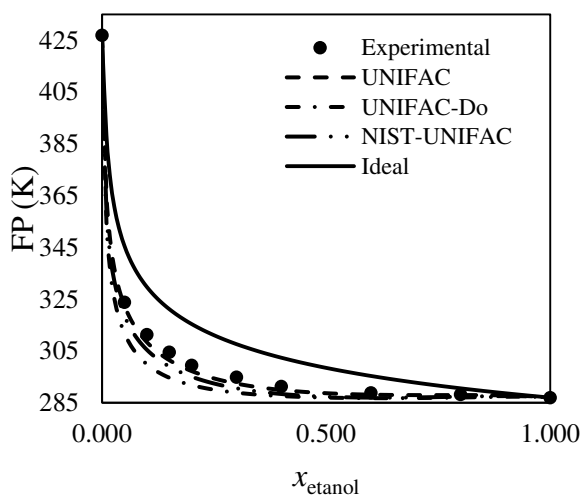
Figura 7. Continuação.



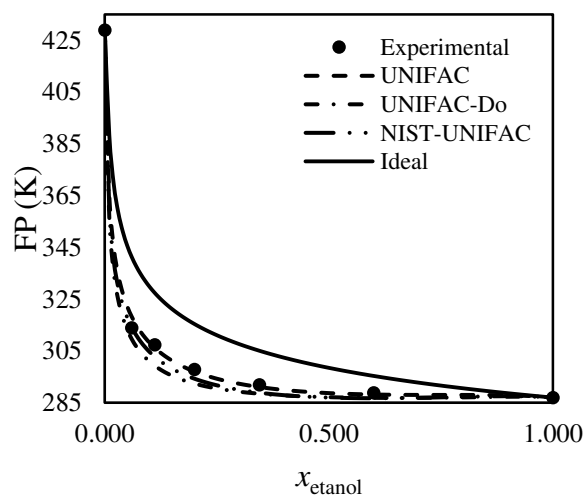
(c) etanol + miristato de etila



(d) etanol + palmitato de etila



(e) etanol + oleato de etila



(f) etanol + linoleato de etila

Sistemas (a), (b), (c), (d), (e) e (f): valores experimentais de Carareto et al. (2012).

A Tabela 10 apresenta os RMSEs entre dados experimentais do trabalho de Carareto et al. (2012) e os valores preditos pelo *FLAMMA*. Observa-se que os modelos UNIFAC foram capazes de melhorar a predição do FP se comparados ao modelo Ideal. A predição através do modelo UNIFAC original mostrou-se mais acurada em comparação aos modelos UNIFAC-Do e NIST-UNIFAC, com RMSEs variando entre 1,0 K e 5,1 K. No entanto, conforme observado anteriormente por Carareto et al. (2012), a predição do FP para o sistema envolvendo palmitato de etila não foi tão acurada. Segundo Carareto et al. (2012), devido ao palmitato de etila apresentar ponto de fusão próximo ao FP do etanol, torna-se difícil a medição do FP desse sistema, o que pode ter levado a erros e complicações na medição que justificam a não conformidade entre valores preditos e experimentais.

Tabela 10. RMSEs entre valores calculados (modelos UNIFAC, UNIFAC-Do e NIST-UNIFAC) e experimentais do conjunto de dados de validação de sistemas etanol + éster etílico.

Componente		RMSE (K)			
1	2	UNIFAC	UNIFAC-Do	NIST-UNIFAC	Ideal
etanol	caproato de etila	3,4	5,1	5,3	5,7
etanol	laurato de etila	1,0	4,2	2,1	14,1
etanol	miristato de etila	1,0	5,8	2,7	13,8
etanol	palmitato de etila	5,1	13,0	7,6	15,7
etanol	oleato de etila	1,8	6,9	3,8	13,0
etanol	linoleato de etila	1,8	4,3	2,6	15,5

A partir dos dados experimentais de Carareto et al. (2012), parâmetros de interação dos modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC foram ajustados para os pares etanol + éster pela minimização da Equação (4.64), os quais estão expostos na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros de interação ajustados para sistemas etanol + éster etílico.

Componente		Wilson		NRTL		UNIQUAC		
1	2	A ₁₂	A ₂₁	A ₁₂	A ₂₁	α	A ₁₂	A ₂₁
etanol	caproato de etila	-	-	-19,00	300,94	0,20	-136,64	375,33
etanol	laurato de etila	648,16	-41,64	392,90	151,68	0,35	-116,84	460,37
etanol	miristato de etila	596,43	144,22	728,80	-106,75	0,20	-93,87	420,69
etanol	palmitato de etila	530,98	694,16	1044,43	-179,03	0,26	138,81	174,52
etanol	oleato de etila	604,34	260,29	749,49	-24,83	0,33	-92,45	425,46
etanol	linoleato de etila	710,17	51,95	616,26	166,22	0,47	-117,97	498,59

UNIQUAC: $A_{ij} = \frac{(u_{ij}-u_{ji})}{R}$; NRTL: $A_{ij} = \frac{b_{ij}}{R}$; Wilson: $A_{ij} = \frac{A_{ij}}{R}$

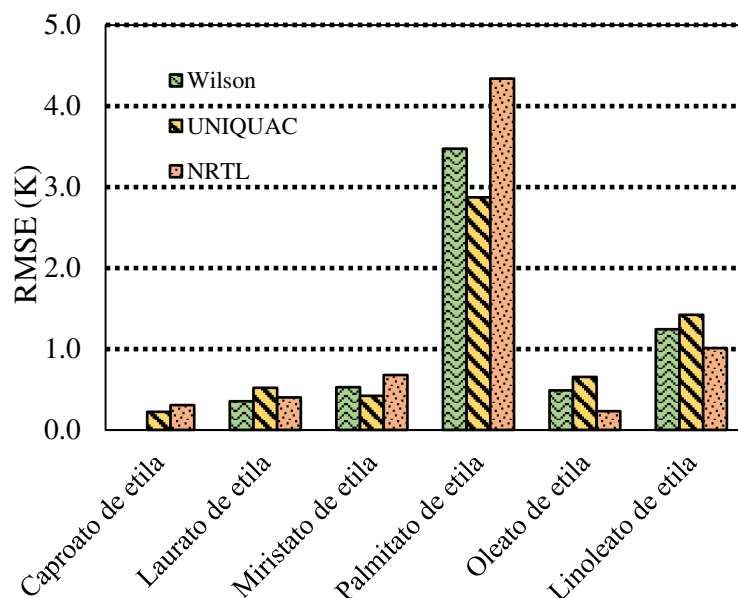
Para o sistema formado por etanol e caproato de etila, os parâmetros do modelo de Wilson não foram ajustados devido à indisponibilidade do volume molar deste último componente. Os parâmetros de não randomicidade (α) do modelo NRTL foram ajustados de modo que a faixa de 0,2 a 0,47 fosse respeitada, conforme sugerido pelo trabalho de Renon e Prausnitz (1968) para variados sistemas, incluindo os formados por substâncias polares (associativas ou não) e apolares.

A qualidade dos ajustes de parâmetros foi avaliada quantitativamente a partir do cálculo de coeficientes de determinação e RMSEs, e qualitativamente a partir de gráficos de valores calculados e experimentais em função da composição. Os coeficientes de determinação encontrados estão dispostos na Tabela 12 e indicam um ajuste adequado, por serem superiores a 0,99. Enquanto isso, a Figura 8 apresenta um gráfico comparativo contendo os RMSEs entre valores experimentais e calculados pelos modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC.

Tabela 12. Coeficientes de determinação obtidos a partir do cálculo do FP com parâmetros de interação ajustados para os modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC.

Componente		R ²		
1	2	Wilson	UNIQUAC	NRTL
etanol	caproato de etila	-	0,9997	0,9994
etanol	laurato de etila	0,9999	0,9997	0,9998
etanol	miristato de etila	0,9998	0,9999	0,9997
etanol	palmitato de etila	0,9936	0,9956	0,9900
etanol	oleato de etila	0,9999	0,9997	0,9999
etanol	linoleato de etila	0,9993	0,9991	0,9995

Figura 8. RMSEs entre valores calculados e experimentais para os sistemas etanol + éster etílico.

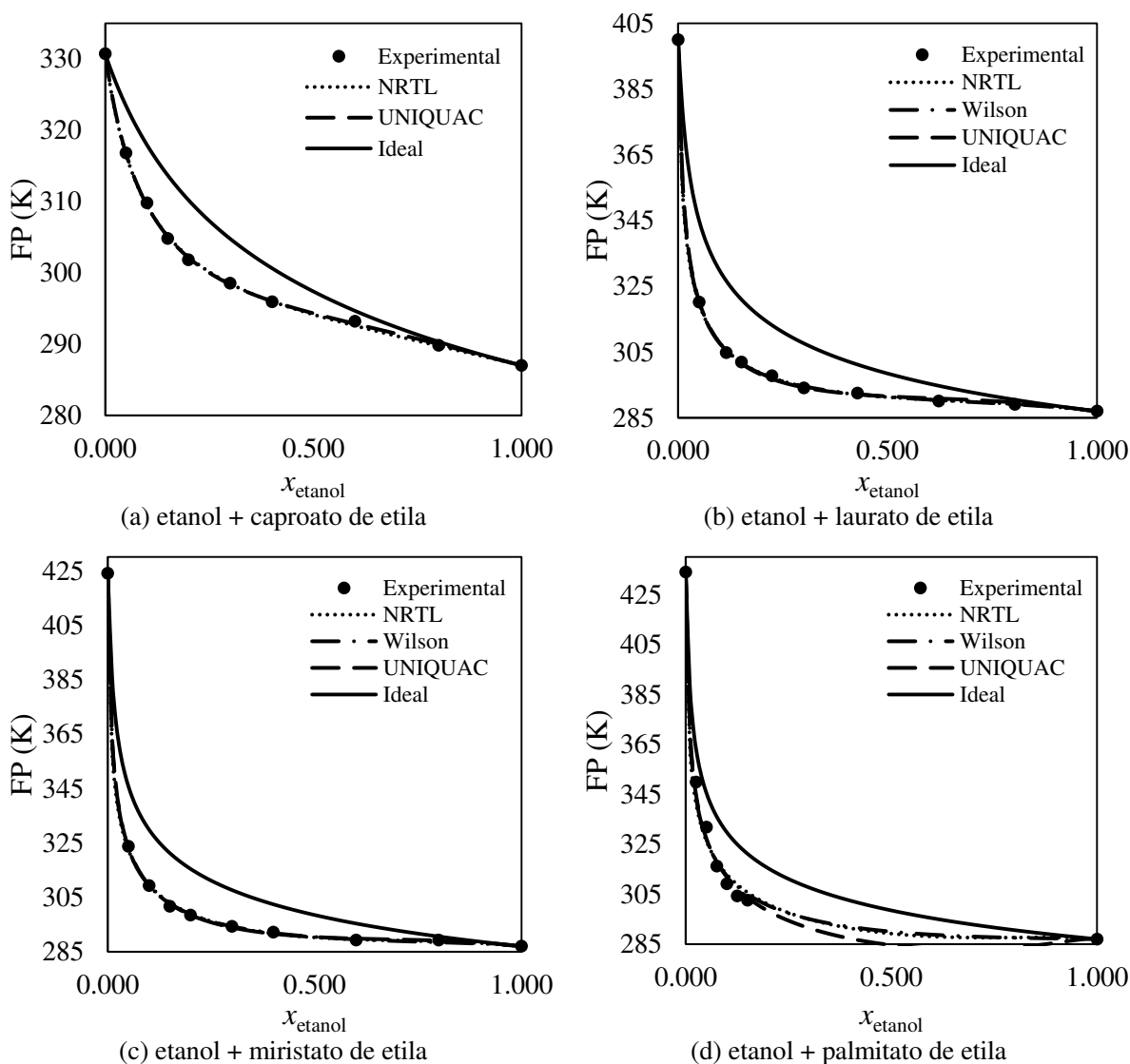


Pelos valores de RMSEs calculados, observa-se que os parâmetros de interação resultantes do ajuste são capazes de promover previsões de FP acuradas para a maioria dos sistemas estudados, independentemente do modelo de coeficiente de atividade selecionado, com RMSEs menores do que 1,4 K para a quase totalidade dos sistemas. Os valores de RMSE não são tão bons apenas para o sistema composto por etanol + palmitato de etila, para o qual o RMSE chega a 4,3 K. A Figura 9 apresenta valores de FP calculados em comparação com dados experimentais do trabalho de Carareto et al. (2012). Observa-se então a acurácia no cálculo do FP pelos modelos semi-empíricos com os parâmetros da Tabela 11.

Sistemas formados por etanol + éster de ácido graxo se comportam de forma não ideal devido à diferença nas interações entre moléculas semelhantes álcool-álcool e éster-éster e moléculas distintas álcool-éster (CARARETO et al., 2012; PHOON et al., 2016). Por isso, a estimativa da não idealidade da solução a partir do cálculo de coeficientes de atividade é

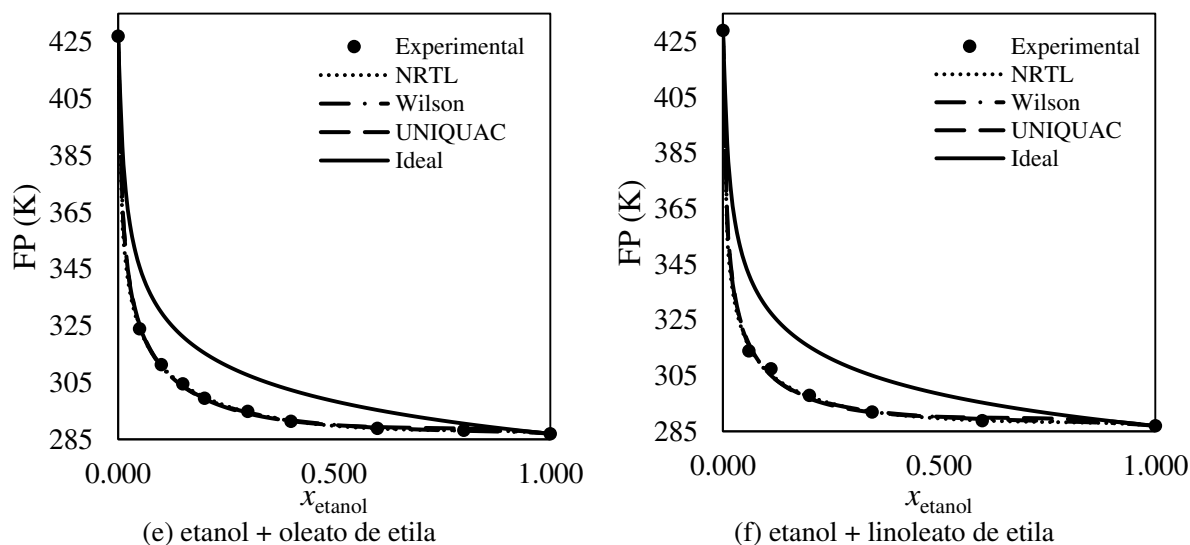
indicada para esses sistemas, seja por modelos de contribuição de grupo, seja por modelos semi-empíricos de composição local. Os gráficos das Figuras 7 e 9 evidenciam a não adequação do modelo Ideal ao cálculo do FP de tais sistemas, visto que os valores preditos se afastam dos valores experimentais. Ainda, o modelo Ideal tende a superestimar FPs desses sistemas, o que pode ser perigoso, pois indica inflamabilidade menor do que o que é observado experimentalmente.

Figura 9. FP experimental e calculado (modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC) de sistemas binários formados por etanol + éster etílico.



Sistemas (a), (b), (c) e (d): valores experimentais de Carareto et al. (2012).

Figura 9. Continuação.



Sistemas (e) e (f): valores experimentais de Carareto et al. (2012).

De fato, conforme exposto na Tabela 10, os RMSEs entre valores calculados pelo modelo Ideal e experimentais são sempre maiores do que 13,0 K para a maioria dos sistemas. Isso, mais uma vez, indica que o modelo Ideal não é adequado para a predição do FP de sistemas formados por ésteres de ácidos graxos + álcool etílico.

Vale notar que Carareto et al. (2012) também realizaram ajuste de parâmetros para o modelo NRTL e que os RMSEs obtidos para os sistemas contendo laurato de etila, miristato de etila, oleato de etila e linoleato de etila variaram de 0,9 a 2,8 K. Para os sistemas envolvendo palmitato de etila, o RMSE calculado por Carareto et al. (2012) é de 5,7 K. Os RMSEs encontrados neste estudo variaram de 0,2 K a 4,3 K para o modelo NRTL, o que se assemelha ao obtido por Carareto et al. (2012). Os parâmetros de interação obtidos pelo trabalho de Carareto et al. (2012) para o modelo NRTL não foram empregados neste estudo devido à dependência de tais parâmetros em relação à temperatura, proposta por Carareto et al. (2012), a qual não foi implementada na construção do *FLAMMA*. Este tipo de dependência pode ser contemplado em trabalhos futuros de aperfeiçoamento da ferramenta.

O ajuste de parâmetros realizado nesta seção exemplifica a aplicação do módulo de ajuste da ferramenta *FLAMMA*. Quanto à acurácia dos valores preditos pelo modelo semi-empírico, esta é justificada não apenas pela avaliação da não idealidade dos sistemas, mas principalmente pelo próprio ajuste de parâmetros, o qual força a minimização do erro relativo entre valores calculados e experimentais. Seria interessante avaliar a aplicação desses parâmetros ao cálculo do FP de sistemas envolvendo mais de dois componentes ou ao cálculo do ELV de sistemas binários formados por ésteres + etanol em trabalhos futuros.

5.3. Biodiesel + hidrocarbonetos

Misturas formadas por biodiesel e hidrocarbonetos são encontradas principalmente devido à adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel. Tendo em vista esta realidade, foram avaliados FPs de misturas formadas por dodecano, hidrocarboneto presente no diesel, com ésteres presentes no biodiesel etílico. Assim foi publicado nos anais do X Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada o trabalho completo “*Ponto de fulgor de misturas de dodecano com ésteres etílicos*”.

Os FPs das misturas de dodecano – componente do diesel – e ésteres etílicos de ácidos graxos (decanoato de etila, laurato de etila, miristato de etila, palmitato de etila, estearato de etila, oleato de etila e linoleato de etila) – componentes do biodiesel – foram medidos pelo grupo de pesquisa do LEF, anteriormente. Foi feita a modelagem do FP com a regra de Le Chatelier associada aos modelos preditivos de coeficiente de atividade UNIFAC, NIST-UNIFAC e UNIFAC modificado (Dortmund), além do Ideal, conforme o modelo de Liaw et al. (2002). A ferramenta *Solver* do Excel foi utilizada para realizar os cálculos de forma iterativa a fim de satisfazer a Equação (3.9). Além disso, o modelo de Ceriani e Meirelles (2004) foi empregado no cálculo das pressões de saturação dos ésteres.

Verificou-se que dos modelos UNIFAC, o que melhor descreveu os dados experimentais foi o NIST-UNIFAC, com RMSE médio de 1,25 K (Tabela 13). Porém, o modelo Ideal também foi capaz de descrever os sistemas avaliados, com desempenho comparável ao NIST-UNIFAC, apresentando RMSE de 1,45 K em média (Tabela 13). Dessa forma, foi possível concluir que para sistemas binários contendo os ésteres etílicos de ácidos graxos estudados e dodecano, o comportamento da solução é aproximadamente ideal.

Para os ésteres insaturados, a capacidade preditiva do modelo não teve acurácia tão boa quanto para os ésteres saturados. Isso ocorreu provavelmente devido ao fato de que o linoleato de etila e o oleato de etila utilizados na medição do FP não eram puros, na verdade em grau técnico, e não foram caracterizados. Ou seja, não foi quantificada a presença de impurezas nestes reagentes. Dessa forma, contaminantes não foram contemplados na predição do FP.

Tabela 13: RMSEs calculados para cada modelo nos sistemas dodecano + éster etílico.

Sistema	Ideal	UNIFAC	NIST-UNIFAC	UNIFAC-Do
decanoato de etila + dodecano	1,09	0,72	0,58	0,63
laurato de etila + dodecano	1,38	0,45	0,59	0,50
miristato de etila + dodecano	0,50	0,90	0,55	0,97
palmitato de etila + dodecano	0,54	0,66	0,50	1,16
estearato de etila + dodecano	0,55	0,75	0,47	1,47
oleato de etila + dodecano	4,57	3,84	4,56	2,78
linoleato de etila + dodecano	1,52	2,06	1,52	3,07
RMSE Médio/ K	1,45	1,34	1,25	1,51

Fonte: Nascimento et al. (2019).

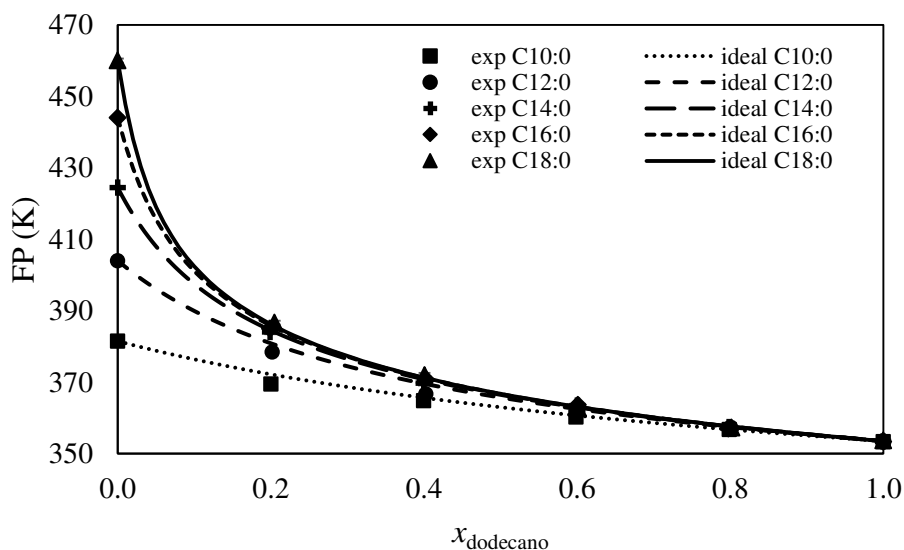
Este trabalho foi realizado antes da implementação dos modelos de coeficiente de atividade e estruturação do *FLAMMA* e por isso foi utilizada a ferramenta *Solver* do Excel. Tratou-se de um estudo inicial da metodologia de cálculo do FP pelo modelo de Liaw. Portanto, como forma de validação, os cálculos de FP foram refeitos pelo *FLAMMA*, resultando nos RMSEs da Tabela 14. Os valores preditos e experimentais foram plotados conforme apresentado na Figura 10. Observa-se que não há grandes diferenças entre RMSEs encontrados para predições realizadas pelo *FLAMMA* e as realizadas anteriormente, o que aponta para a confiabilidade do código desenvolvido.

Tabela 14. RMSEs calculados para cada modelo nos sistemas dodecano + éster etílico (*FLAMMA*).

Sistema	Ideal	UNIFAC	NIST-UNIFAC	UNIFAC-Do
decanoato de etila + dodecano	1,18	0,72	0,58	0,55
laurato de etila + dodecano	1,49	0,45	0,73	0,50
miristato de etila + dodecano	0,54	0,90	0,68	0,97
palmitato de etila + dodecano	0,54	0,67	0,50	1,00
estearato de etila + dodecano	0,55	0,75	0,47	1,48
oleato de etila + dodecano	4,57	3,85	4,22	3,02
linoleato de etila + dodecano	1,52	1,59	1,30	2,32
RMSE Médio/ K	1,48	1,28	1,21	1,41

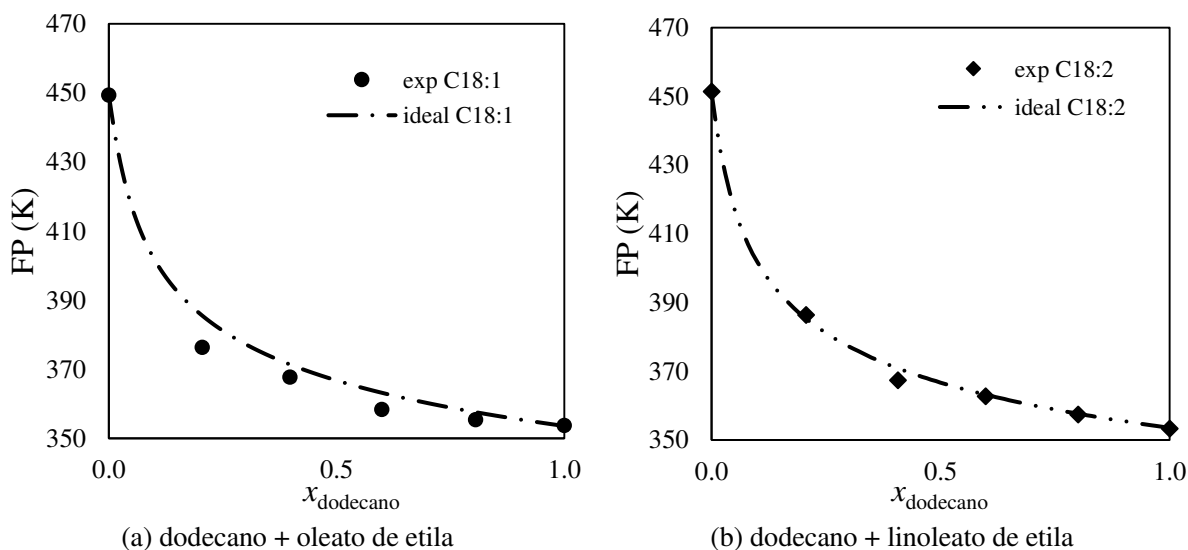
As Figuras 10 e 11 apresentam valores experimentais e preditos pelo modelo Ideal de FP dos sistemas formados por ésteres etílicos e dodecano. Destaca-se a conformidade entre valores preditos e experimentais.

Figura 10. Valores preditos (modelo Ideal-*FLAMMA*) e experimentais de FP para sistemas binários formados por dodecano + éster etílico saturado ($C_x:y$, com x = tamanho da cadeia carbônica do ácido graxo e y = número de insaturações).



Os termos *exp* e *ideal* referem-se a pontos experimentais e a valores calculados a partir do modelo Ideal respectivamente. Ainda, C10:0 representa o decanoato de etila, C12:0 o laurato de etila, C14:0 o miristato de etila, o C16:0 o palmitato de etila e o C18:0 o estearato de etila. Dados experimentais: Nascimento et al. (2019).

Figura 11. Valores preditos (modelo Ideal-*FLAMMA*) e experimentais de FP para os sistemas dodecano + oleato de etila e dodecano + linoleato de etila.

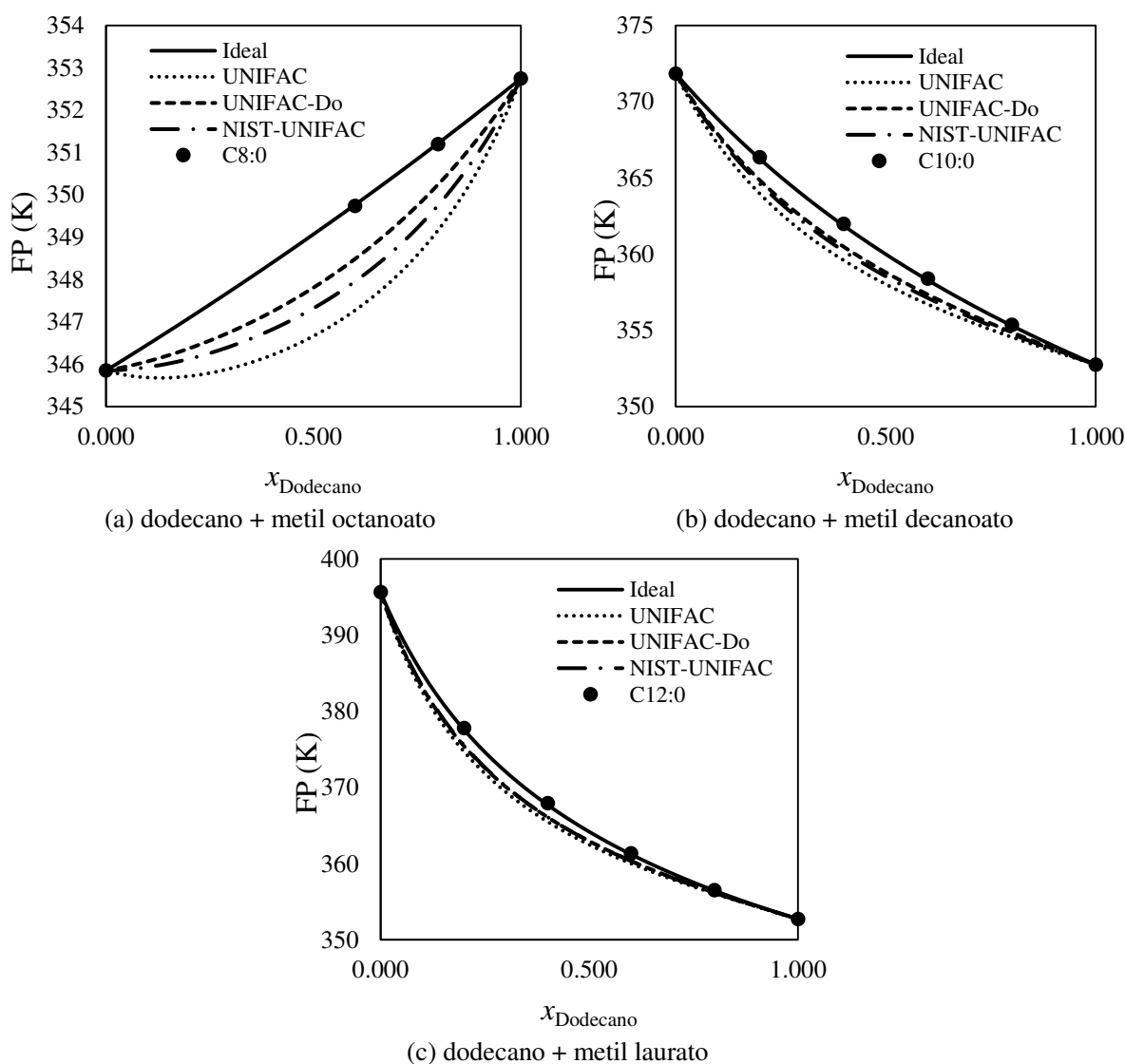


Os termos *exp* e *ideal* referem-se a pontos experimentais e a valores calculados a partir do modelo Ideal respectivamente. C18:1 representa o etil oleato, enquanto C18:2 representa o etil linoleato. Dados experimentais: Nascimento et al. (2019).

Além dos sistemas formados por dodecano + ésteres etílicos, foram avaliados FPs de três sistemas formados por dodecano + ésteres metílicos, os quais são componentes do

biodiesel metílico. A aplicabilidade dos modelos ideal, UNIFAC original, UNIFAC modificado Dortmund e NIST-UNIFAC à predição do FP desses sistemas foi avaliada. A Figura 12 mostra que, neste caso, o modelo Ideal tem desempenho superior aos modelos do tipo UNIFAC, o que é vantajoso dada sua simplicidade. Ainda, observa-se que, dentre os modelos de contribuição de grupo, o modelo UNIFAC-Do foi o que resultou em predições mais acuradas neste caso.

Figura 12. Valores preditos (modelo Ideal) e experimentais de FP para os sistemas dodecano + metil octanoato, dodecano + metil decanoato e dodecano + metil laurato.



Adicionalmente, foram calculados os RMSEs entre valores preditos e os experimentais para esses sistemas, os quais estão dispostos na Tabela 15. É observado que os RMSEs resultantes para o modelo Ideal (RMSE médio de 0,08 K) são de fato menores do que os RMSEs encontrados para os outros modelos e que o RMSE médio encontrado para o modelo

UNIFAC-Do (1,02 K) é menor do que os RMSEs médios encontrados para os modelos UNIFAC original (1,63 K) e NIST-UNIFAC (1,19 K).

Tabela 15. RMSEs (K) entre valores preditos e experimentais de sistemas formados por dodecano + éster metílico.

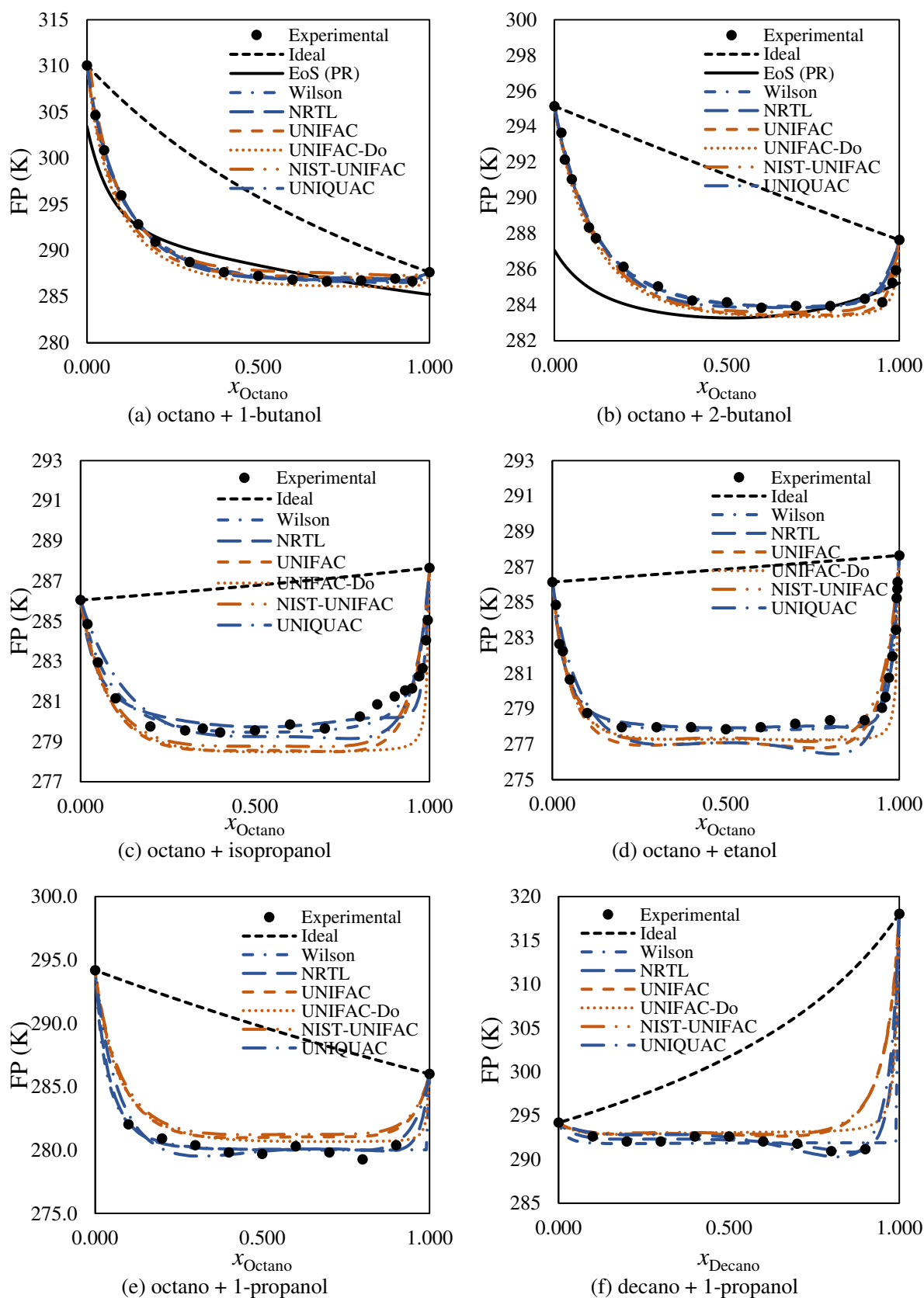
Sistema	Ideal	UNIFAC	NIST-UNIFAC	UNIFAC-Do
octanoato de metila + dodecano	0,02	1,60	1,15	0,79
decanoato de metila + dodecano	0,08	1,58	1,17	0,99
laurato de metila + dodecano	0,13	1,70	1,26	1,29
RMSE médio (K)	0,08	1,63	1,19	1,02

5.4. Álcoois + hidrocarbonetos

Como sistemas formados por álcoois e hidrocarbonetos são de interesse para o desenvolvimento de combustíveis, foram avaliadas predições de FPs de sistemas binários formados por esses componentes. FPs dos sistemas octano + 1-butanol, octano + etanol, octano + 2-butanol, octano + isopropanol (LIAW; GERBAUD; LI, 2011); 1-propanol + octano, 1-propanol + decano ((NOOROLLAHY; MOGHADAM; GHASRODASHTI, 2010); dodecano + etanol, tetradecano + etanol e hexadecano + etanol (LEF não publicado) foram estimados pelo *FLAMMA*. A pressão de saturação foi estimada pelo modelo de Antoine, com parâmetros A, B e C da base de dados do programa.

Esses sistemas apresentam comportamento de mínimo de FP, que é perigoso, devido à maior inflamabilidade da mistura em relação a seus constituintes puros. Observa-se pela Figura 13 que os modelos implementados no *FLAMMA* são, em geral, capazes de descrever esse comportamento. Mesmo os modelos do tipo UNIFAC puderam prever FPs de tais misturas com acurácia, com RMSEs menores do que 1,9 K (Tabela 16). Os parâmetros de interação binária dos modelos de coeficiente de atividade NRTL, Wilson e UNIQUAC empregados no cálculo do FP (Figura 13) foram ajustados a partir dos dados experimentais encontrados na literatura, conforme feito por Noorollahy, Moghadam e Ghasrodashti (2010), e estão dispostos na Tabela 17.

Figura 13. FPs de sistemas álcool + hidrocarboneto. Dados experimentais da literatura e curvas de FP preditas pelo FLAMMA.



Dados experimentais: sistemas (a), (b), (c) e (d) Liaw, Gerbaud e Li (2011) e sistemas (e) e (f) Noorollahy, Moghadam e Ghasrodashti (2010).

Tabela 16. RMSEs (K) entre valores preditos e experimentais dos sistemas formados por hidrocarbonetos + álcoois.

Sistema	RMSE (K)						
	Ideal	NRTL	Wilson	UNIQUAC	UNIFAC	UNIFAC-Do	NIST-UNIFAC
octano + 1-butanol	7,7	0,1	0,2	0,2	0,6	0,8	0,6
octano + 2-butanol	5,1	0,4	0,3	0,5	0,4	0,5	0,4
octano + isopropanol	6,0	0,7	0,6	0,8	1,1	1,7	0,9
octano + etanol	6,6	0,3	0,4	0,9	0,9	1,9	1,0
octano + 1-propanol	8,8	0,3	0,3	0,5	1,3	1,1	1,5
decano + 1-propanol	11,2	0,2	0,5	0,5	1,8	1,2	1,9

Tabela 17. Parâmetros de interação ajustados pelo *FLAMMA*/Solver a partir de dados de FP da literatura entre hidrocarbonetos e álcoois.

Sistema	NRTL			Wilson		UNIQUAC	
	A ₁₂	A ₂₁	α_{12}, α_{21}	A ₁₂	A ₂₁	A ₁₂	A ₂₁
octano (1) + 1-butanol (2)	612,81	231,66	0,41	59,16	974,92	373,99	-108,61
octano (1) + 2-butanol (2)	529,51	274,86	0,45	94,34	780,42	275,05	-83,12
octano (1) + isopropanol (2)	806,65	516,64	0,56	124,75	792,40	452,55	-111,82
octano (1) + etanol (2)	738,10	584,28	0,47	252,99	1044,61	557,36	-73,00
octano (1) + 1-propanol (2)	734,12	528,81	0,42	326,74	3205,44	411,47	-63,36
decano (1) + 1-propanol (2)	737,02	549,42	0,39	503,90	2441,33	514,03	-104,64

UNIQUAC: $A_{ij} = \frac{(u_{ij}-u_{ji})}{R}$; NRTL: $A_{ij} = \frac{b_{ij}}{R}$; Wilson: $A_{ij} = \frac{A_{ij}}{R}$

Pelos valores de RMSE da Tabela 16, observa-se que os modelos de coeficiente de atividade foram capazes de melhorar a predição do FP em relação ao modelo Ideal, visto que os RMSEs resultantes para este modelo variam de 5,1 K até 11,2 K, enquanto que para os modelos de coeficiente de atividade, essa faixa de RMSEs vai de 0,2 K até 1,9 K. Os modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC foram mais acurados do que os modelos UNIFAC devido, principalmente, ao ajuste dos parâmetros de interação (Tabela 17), ou seja, os RMSEs encontrados para esses modelos, que são inferiores a 0,9 K, refletem o ajuste dos parâmetros. Vale observar que os ajustes dos parâmetros foram realizados com conjuntos de dados contendo 10 pontos, e que os RMSEs da Tabela 16 foram calculados para conjuntos de dados contendo até 21 pontos. Ainda, parâmetros α_{12} , α_{21} permaneceram aproximadamente dentro do intervalo de 0,4 a 0,55, conforme sugerido por Renon e Prausnitz (1968) especificamente para sistemas formados por álcoois e hidrocarbonetos.

Noorollahy, Moghadam e Ghasrodashti (2010) também realizaram o ajuste de parâmetros de interação dos modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC a partir de dados de FP para os sistemas 1-butanol + octano, 2-butanol + octano, etanol + octano e 1-propanol + octano.

Estes autores ainda realizaram a validação dos parâmetros obtidos a partir da análise de dados isobáricos (101,325 kPa) de ELV, a partir da comparação entre composição da fase vapor experimental e calculada pela lei de Raoult modificada. Similarmente, os parâmetros de interação ajustados da Tabela 16 foram aplicados ao cálculo da composição da fase vapor dos sistemas 1-butanol + octano, 2-butanol + octano, etanol + octano e 1-propanol + octano, sendo comparados a dados de equilíbrio da literatura. Os AAREs médios encontrados são exibidos na Tabela 18.

Tabela 18. AAREs (%) entre valores calculados com parâmetros da Tabela 17 e dados experimentais da fração molar do vapor de sistemas formados por hidrocarbonetos + álcoois.

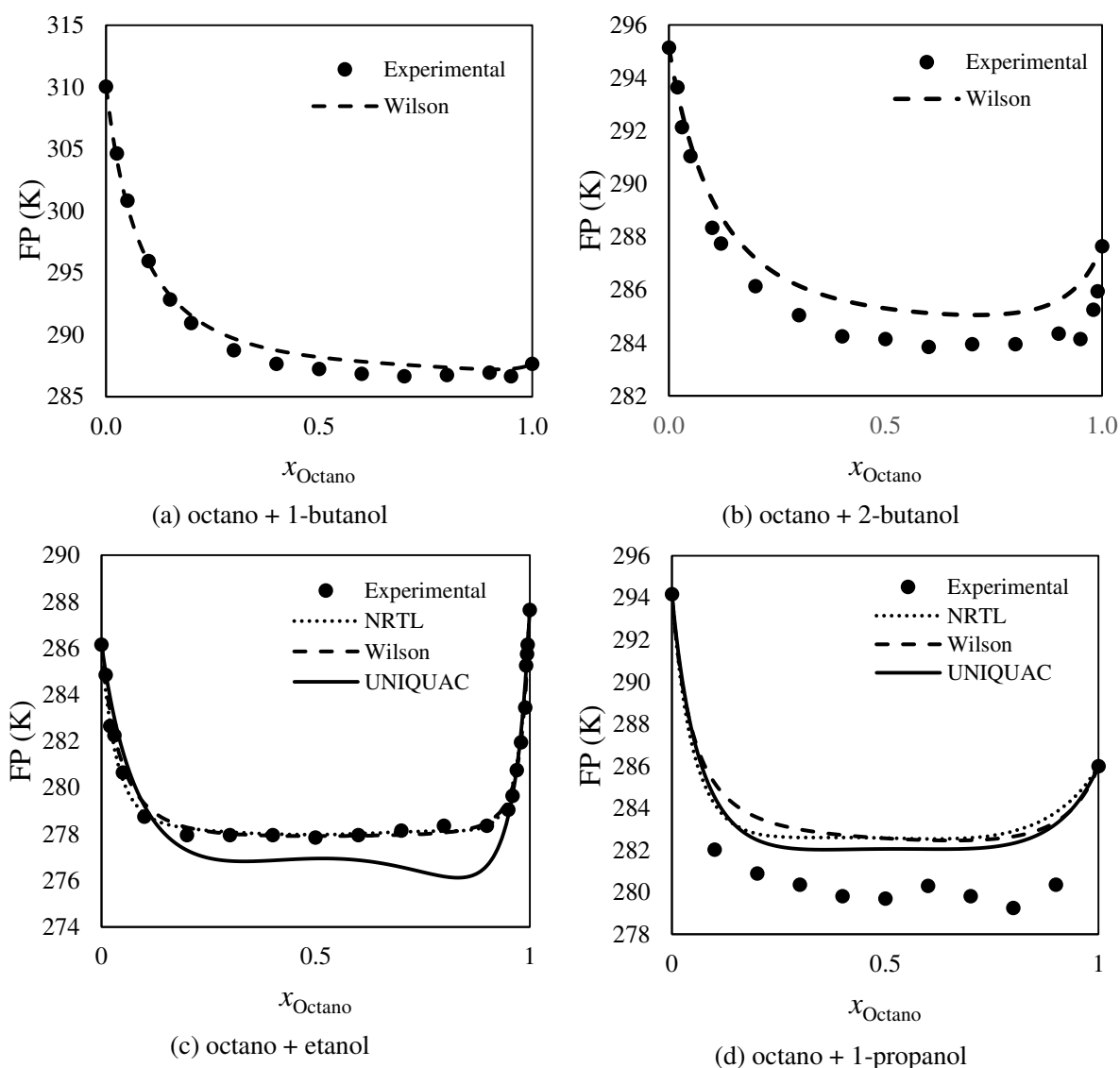
Sistema	Referência ELV	NRTL	Wilson	UNIQUAC
octano + 1-butanol	Hiaki et al. (1996)	4.92	6.55	4.72
octano + 2-butanol	Hiaki et al. (1996)	7.79	9.21	8.86
octano + etanol	Hiaki et al. (1994)	2.19	1.19	4.18
octano + 1-propanol	Hiaki et al. (1995)	10.54	14.00	8.25

Os AAREs encontrados variam de 1,19 % a 14 %, com os menores valores referentes ao sistema octano + etanol e os maiores referentes ao sistema octano + 1-propanol. Enquanto isso, Noorolahy et al. (2010) encontraram AAREs de 0,75 % a 2,63 %. Estes autores não detalharam o procedimento de otimização de parâmetros utilizado, nem a função objetivo para minimização da diferença entre valores calculados e experimentais. Assim, como os RMSEs da Tabela 16 e os gráficos da Figura 13 apontam para um ajuste de parâmetros satisfatório, a diferença entre os resultados de Noorolahy et al. (2010) e os resultados aqui descritos em relação a dados de ELV pode ser atribuído a diferenças no algoritmo de otimização. Essas diferenças podem estar no próprio método de minimização do erro, ou na função objetivo, ou mesmo em considerações feitas pelos autores, não descritas no documento publicado. Vale notar que foi visto também que os erros no cálculo das frações molares dos componentes na fase vapor são maiores quanto maior a temperatura, que supera, em todos os dados de ELV de todos os sistemas, a temperatura das curvas de FP ajustadas. Portanto, a extrapolação da temperatura pode também ter levado a AAREs da ordem de 10%. No entanto, considerando que a medição de FP já leva consigo muitas incertezas, em especial em relação à sua própria definição, os AAREs da Tabela 18 podem ser considerados adequados.

Além do ajuste de parâmetros, é possível calcular o FP de sistemas descritos nesta seção por modelos semi-empíricos com base em parâmetros de interação obtidos de dados de ELV da literatura, a depender da disponibilidade destes. Assim, foram também calculados FPs dos sistemas 1-butanol + octano, 2-butanol + octano, etanol + octano e 1-propanol + octano

com parâmetros de interação da literatura. Os gráficos resultantes, contendo valores de FP calculados e experimentais para esses sistemas, estão dispostos na Figura 14. A Tabela 19 apresenta os RMSEs resultantes destes cálculos.

Figura 14. FPs calculados com parâmetros de interação da literatura e dados experimentais dos sistemas octano + 1-butano, octano + 2-butanol, octano + etanol e octano + 1-propanol.



Dados experimentais: sistemas (a), (b) e (c) Liaw, Gerbaud e Li (2011) e sistema (d) Noorollahy, Moghadam e Ghasrodashti (2010).

Tabela 19. RMSEs entre valores calculados e experimentais. Parâmetros de interação da literatura (ELV isobárico 101,3 kPa).

Sistema	Parâmetros de Interação	NRTL	Wilson	UNIQUAC
octano + 1-butanol	Hiaki et al. (1996)	-	0.7	-
octano + 2-butanol	Hiaki et al. (1996)	-	1.1	-
octano + etanol	Merstiiariri (1983)	0.4	0.4	0.9
octano + 1-propanol	Merstiiariri (1983)	2.5	2.6	2.1

A Tabela 19 mostra que o cálculo de FP por modelos de composição local semi-empíricos com parâmetros de interação obtidos de dados experimentais de ELV é acurado, com RMSEs menores do que 2,6 K.

Além dos sistemas da literatura, três sistemas cujos FPs haviam sido medidos no LEF foram avaliados. São esses os formados por etanol + dodecano, etanol + tetradecano e etanol + hexadecano. Os FPs preditos e medidos para esses sistemas podem ser observados na Figura 15. Modelos do tipo UNIFAC foram aplicados ao cálculo dos coeficientes de atividade. De acordo com os RMSEs calculados (Tabela 20), houve conformidade entre valores preditos pelos modelos UNIFAC e experimentais para os sistemas contendo tetradecano e dodecano (RMSEs entre 0,8 K e 2,8 K).

Figura 15. FPs preditos e experimentais (Dados do LEF) dos sistemas etanol + dodecano, etanol + tetradecano e etanol + hexadecano.

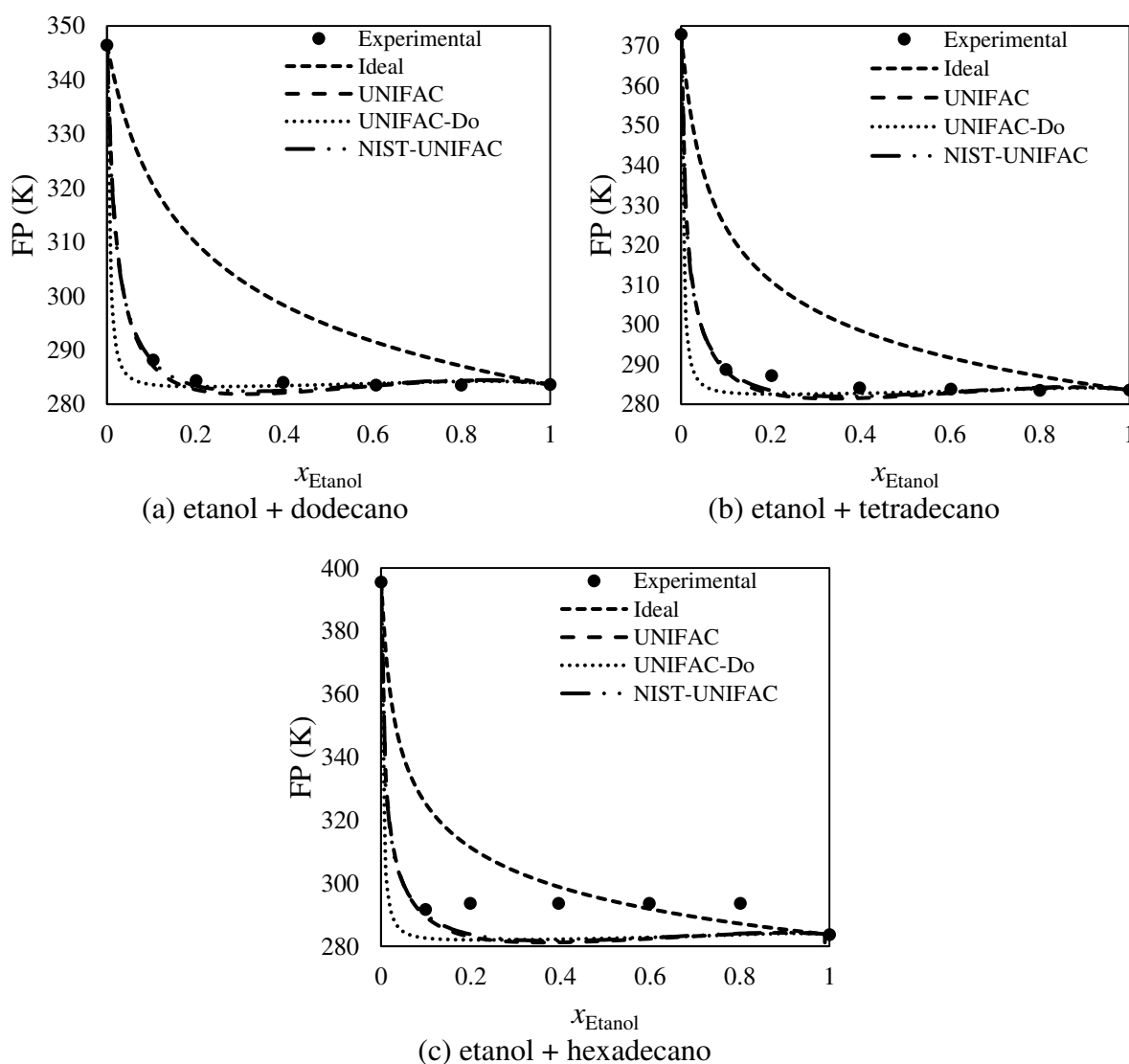


Tabela 20. RMSEs (K) entre valores preditos e experimentais para os sistemas etanol + dodecano, etanol + tetradecano e etanol + hexadecano.

Sistema	Ideal	UNIFAC	UNIFAC-Do	NIST-UNIFAC
etanol + dodecano	16,8	1,1	1,8	0,8
etanol + tetradecano	17,4	2,0	2,8	1,7
etanol + hexadecano	14,8	8,3	8,9	8,0

No entanto, os modelos UNIFAC melhoram a acurácia da predição até mesmo para o sistema que contém hexadecano, apesar dos RMSEs variarem de 8,0 K a 8,9 K neste caso.

Além da abordagem γ - ϕ , o uso da abordagem ϕ - ϕ , com coeficientes de fugacidade calculados a partir da equação de estado cúbica de Peng Robinson, ao cálculo de FP dos sistemas formados por octano + 1-butanol e octano + 2-butanol foi avaliada. Observou-se que a abordagem ϕ - ϕ , com k_{ij} s ajustados gera predições de FP que destoam dos valores experimentais especialmente quando a composição da mistura se aproxima de 100% de um de seus constituintes. Ou seja, quanto mais o sistema se aproxima de uma substância pura, menos acurada torna-se a predição do FP. Isso pode ser melhor explicado a partir da análise dos modelos representados pelas Equações (3.9) (abordagem γ - ϕ) e (3.10) (abordagem ϕ - ϕ). No primeiro caso, quando a fração molar de uma substância tende à unidade, sua pressão de saturação tende à sua pressão de saturação no seu FP. No segundo, quando a fração molar de uma substância tende à unidade, a igualdade $P_{i,FP}^{sat}/P = \phi_i^L$ torna-se verdadeira. Assim, a temperatura em que o coeficiente de fugacidade do componente i na fase líquida satisfaz essa igualdade pode não ser próxima ao FP do componente i puro, o que explica a dificuldade de se usar a abordagem ϕ - ϕ ao cálculo do FP combinada à regra de Le Chatelier. No trabalho de Jalaei Salmani, Lotfollahi e Mazloumi (2018), por exemplo, em que a EoS CPA é usada para o cálculo de coeficientes de fugacidade na estimação do FP, observa-se que sempre há uma diferença, neste caso menor do que 0,89 K, entre valores preditos e observados no limite em que a solução em questão tende a ser um componente puro. Ainda, dado o caráter altamente não ideal das soluções formadas por álcoois e hidrocarbonetos em questão, a equação de Peng Robinson, de fato, não é o modelo mais adequado à modelagem do comportamento desses componentes em solução. Talvez uma equação mais precisa para esses tipos de sistemas, como a CPA, que contém um termo associativo para componentes que contêm ligações de hidrogênio, seja capaz de descrever melhor essas soluções, possibilitando o emprego da abordagem ϕ - ϕ com maior confiabilidade. No entanto, visto que o modelo de Liaw já resulta em predições de FP acuradas, o uso de uma equação de estado para estes sistemas é visto apenas como um teste de validação da abordagem implementada no *FLAMMA*.

5.5. Biodiesel + álcoois + hidrocarbonetos

Além da adição do etanol ao biodiesel, alguns autores estudam a adição de álcoois de cadeia mais longa, como o butanol, o pentanol e o hexanol ao biodiesel ou a misturas formadas por biodiesel e diesel visando a melhoria de propriedades físico-químicas sem, contudo, reduzir muito o FP. O trabalho de Phoon et al. (2016) investigou a inflamabilidade de sistemas formados por B5 (biodiesel 5% + diesel 95% em volume) e os álcoois butanol, pentanol e hexanol. Phoon et al. (2016) consideraram tais sistemas como pseudo-binários, ou seja, o B5 foi tratado como um componente puro. Predições de FP para estes sistemas feitas pelo *FLAMMA* foram comparadas às predições de Phoon et al. (2016). No entanto, a predição pelo *FLAMMA* não considerou os sistemas como pseudo-binários. Ou seja, os sistemas estudados foram tratados como misturas de 12 componentes. A Tabela 21 apresenta a composição do B5 considerada nos cálculos de FP. A fração de linoleato de etila engloba pequenas frações de linoleato de metila e araquidato de metila (frações molares da ordem de 10^{-5}). Similarmente, a fração de hexadecano engloba pentadecano, octadecano e icosano.

Tabela 21. Composição em fração molar (%) do B5 considerado no cálculo do FP dos sistemas formados por B5 + álcool.

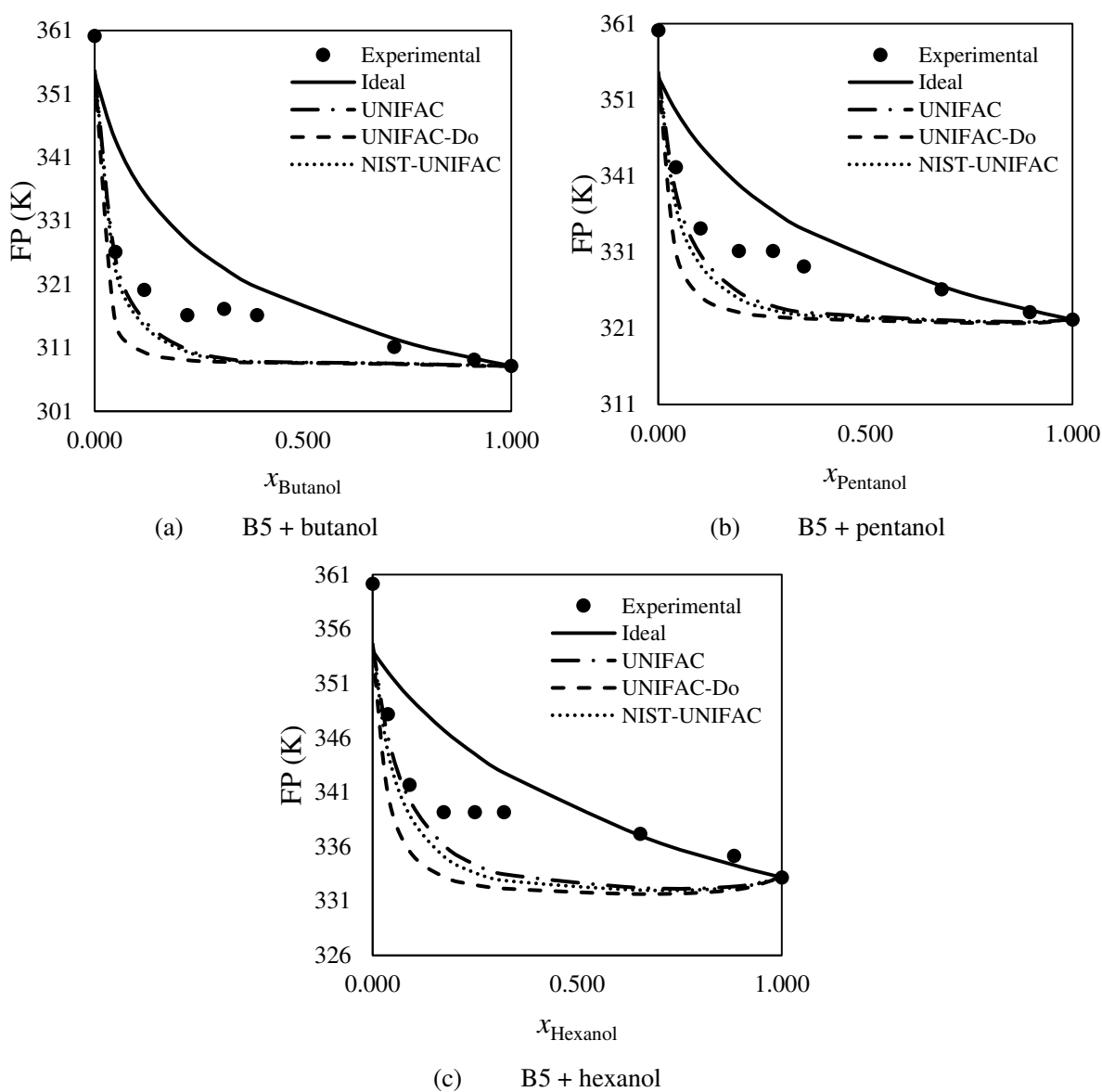
Biodiesel de óleo de palma + diesel (B5)	
Laurato de metila	0,01
Miristato de metila	0,05
Palmitato de metila	1,69
Estearato de metila	0,14
Oleato de metila	1,37
Linoleato de metila	0,36
Decano	14,61
Undecano	13,30
Dodecano	16,64
Tetradecano	15,24
Hexadecano	36,59

Adaptado de Phoon et al. (2016).

Os gráficos da Figura 16 apresentam os valores preditos de FP pelos modelos Ideal, UNIFAC, UNIFAC-Do e NIST-UNIFAC através do *FLAMMA* com modelo de pressão de vapor de Ceriani et al. (2013). Estes gráficos apresentam perfis com comportamentos semelhantes ao obtido por Phoon et al. (2016). Nota-se que o modelo ideal descreve bem apenas as regiões com maior concentração de álcoois, enquanto os modelos UNIFAC conseguem traduzir melhor o comportamento dos sistemas com pequenas quantidades de etanol, o que

condiz com o que ocorre na literatura. Conforme observado por Phoon et al. (2016), e de acordo com os valores de RMSE presentes na Tabela 22, a acurácia na predição, pelos modelos estudados em geral, não é alta, (RMSEs variando de 9,3 K a 3,9 K) e os modelos de coeficiente de atividade, apesar de melhorarem em alguns casos a predição em relação ao modelo Ideal, não levam a predições de FP muito mais confiáveis do que o obtido pelo próprio modelo Ideal. Porém, é notável que dentre os modelos UNIFAC considerados, o modelo original resultou em predições mais acuradas.

Figura 16. FPs preditos e experimentais de sistemas formados por B5 + álcoois



Dados experimentais sistemas (a), (b) e (c): Phoon et al. (2016)

Tabela 22. RMSEs entre valores preditos pelo FLAMMA e experimentais.

RMSE (K)	Ideal	UNIFAC	UNIFAC-Do	NIST-UNIFAC
B5 + butanol	9,3	4,8	7,0	5,1
B5 + pentanol	6,1	4,6	7,0	5,2
B5 + hexanol	4,9	3,9	5,7	4,4

Apesar dos RMSEs da Tabela 22 chegarem a 9,3 K, dado que a incerteza na medição de FPs tende a ser alta (da ordem de 10 K) devido à esta propriedade depender muito do método empregado em sua medição, tais RMSEs apontam para predições aceitáveis dentro das limitações relacionadas à própria definição de FP de acordo com a ASTM.

Phoon et al. (2016) não avaliaram a qualidade de predição através do cálculo de RMSEs. Estes autores confiaram no cálculo de AAREs, os quais tratam de médias de erros relativos entre conjuntos de valores experimentais e preditos. Por serem erros relativos, a unidade do FP medido deve ser levada em conta nos cálculos, visto que a temperatura em Kelvin é cerca de 273 unidades superior à temperatura em Celsius. Ou seja, um erro relativo à temperatura em Kelvin será menor do que o mesmo erro em relação à temperatura equivalente em Celsius. Assim, os erros relativos calculados a partir dos valores preditos pelo *FLAMMA* constam na Tabela 23, e são inferiores a 2,4 %, pois foram calculados em relação à temperatura em Kelvin. No entanto, os AAREs que constam no trabalho de Phoon et al.(2016) são superiores a 20,4 %, o que, apesar de os autores não terem detalhado, aponta que tais valores foram calculados em relação à temperatura em outra unidade, possivelmente, Celsius. No estudo de Phoon et al. (2016) porém, a temperatura é sempre informada em Kelvin, o que se tornou fonte de incerteza na comparação entre os AAREs calculados pelo *FLAMMA*, que são muito menores (de 5 até 16 % menores), e os AAREs calculados por Phoon et al (2016).

Tabela 23. AAREs (% de Kelvin) entre valores preditos e experimentais dos sistemas B5 + álcoois.

AARE (%)	Ideal	UNIFAC	UNIFAC-Do	NIST-UNIFAC
B5 + butanol ¹	2,4	1,4	2,1	1,5
B5 + pentanol ¹	1,6	1,4	2,1	1,5
B5 + hexanol ¹	1,3	1,1	1,7	1,3
B5 + butanol ²	20,4	10,4	9,7	9,5
B5 + pentanol ²	14,1	8,0	7,4	7,2
B5 + hexanol ²	10,4	4,4	7,2	3,4

¹Resultados obtidos através do *FLAMMA*; ²Resultados obtidos por Phoon et al. (2016).

Recalculando os valores de AAREs com a temperatura de FP em Celsius, os valores obtidos pelo *FLAMMA* aproximam-se mais dos obtidos por Phoon et al (2016), conforme a Tabela 24 demonstra. Isso sugere, de fato, que Phoon et al. (2016) provavelmente calcularam AAREs em termos de temperatura em Celsius. Observa-se que, assim como exposto por Phoon et al (2016), a predição do FP melhora quando a cadeia do álcool aumenta. Entretanto, os resultados obtidos pelos modelos NIST-UNIFAC e UNIFAC-Do através do *FLAMMA* são menos acurados do que os obtidos por Phoon et al. (2016) por esses mesmos modelos. Isso pode estar ligado a diferenças nas considerações feitas para o cálculo do FP pelo *FLAMMA* e pelos autores. Por um lado, Phoon et al. (2016) consideraram o B5 como um pseudo-componente, resultando em cálculos de FP para sistemas pseudo-binários, enquanto pelo *FLAMMA*, o B5 foi considerado uma mistura de 11 componentes, totalizando 12 componentes com a adição do álcool. Ainda, as pressões de saturação dos ésteres foram calculadas pelo modelo de Ceriani et al. (2013) e as dos hidrocarbonetos e álcoois de acordo com o modelo de Antoine pelo *FLAMMA*. Enquanto isso, Phoon et al. (2016) calcularam a pressão de saturação do B5 como uma média ponderada pela composição das pressões de saturação de seus componentes individuais, e essas foram calculadas pelo modelo de Antoine. Este mesmo artifício (média ponderada pela composição) foi empregado por Phoon et al. (2016) para cálculo do coeficiente de atividade do B5. Vale notar que o *FLAMMA* busca de sua base de dados FPs dos componentes puros, que são empregados no cálculo do FP da mistura. Assim, o FP do B5 calculado pelo *FLAMMA*, que está em torno de 354 K para todos os modelos UNIFAC testados, depende de FPs previamente medidos por diferentes fontes e métodos (todos em vaso fechado) e difere do FP do pseudo-componente B5, que é de 360 K.

Tabela 24. AAREs (% de Celsius) entre valores preditos e experimentais dos sistemas B5 + álcoois.

AARE (%)	Ideal	UNIFAC	UNIFAC-Do	NIST-UNIFAC
B5 + butanol ¹	16,1	9,5	14,0	10,3
B5 + pentanol ¹	8,7	7,4	11,2	8,5
B5 + hexanol ¹	6,3	5,5	8,6	6,5
B5 + butanol ²	20,4	10,4	9,7	9,5
B5 + pentanol ²	14,1	8,0	7,4	7,2
B5 + hexanol ²	10,4	4,4	7,2	3,4

¹Resultados obtidos através do *FLAMMA*; ²Resultados obtidos por Phoon et al. (2016).

Apesar de todas as diferenças, a semelhança em ordem de grandeza dos resultados exibidos na Tabela 24, sugere certa conformidade entre valores preditos pelo *FLAMMA* e valores preditos por Phoon et al. (2016).

5.6. Hidrocarbonetos

O petróleo é composto, majoritariamente, por hidrocarbonetos. Dependendo do tipo de hidrocarboneto predominante, o petróleo pode ser classificado como parafínico, naftênico ou aromático (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2006). Devido à importância deste como fonte de energia e matéria prima e, também, à comum adição de biocombustíveis a frações do petróleo, o cálculo do FP de sistemas binários e ternários formados por hidrocarbonetos foi feito usando o *FLAMMA*. Dado o caráter ideal das interações entre hidrocarbonetos a baixas pressões e a disponibilidade de parâmetros, o modelo Ideal e a equação de Antoine foram selecionados para cálculo do FP pelo modelo de Liaw et al. (2006). FPs disponíveis na literatura de misturas binárias contendo heptano + undecano, octano + undecano (AFFENS; MCLAREN, 1972); heptano + octano (LIAW et al., 2002), octano + decano (NOOROLLAHY; MOGHADAM; GHASRODASHTI, 2010), octano + dodecano, nonano + decano, nonano + dodecano (LI et al., 2014); heptano + o-xileno, heptano + m-xileno, heptano + etil benzeno (HRISTOVA, 2013), cis-decalina + nonano, cis-decalina + decano, cis-decalina + undecano, trans-decalina + nonano, trans-decalina + decano, trans-decalina + undecano (CHI et al., 2013), etil-benzeno + hexadecano e tolueno + hexadecano (LUNING PRAK et al., 2014) e misturas ternárias formadas por octano + decano + dodecano, nonano + decano + undecano e nonano + decano + dodecano (LI et al., 2014) foram calculados pelo *FLAMMA* e avaliados conforme publicado no estudo intitulado *Flash point prediction: Reviewing empirical models for hydrocarbons, petroleum fraction, biodiesel, and blends* (SANTOS et al., 2019). Verificou-se então que foi possível calcular os FPs desses sistemas com acurácia pelo modelo de Liaw implementado no *FLAMMA* considerando-se soluções ideais, com MAE médio global de 1,42 K, conforme detalhado na publicação.

Além dos sistemas abordados por Santos et al. (2019), foram também calculados no *FLAMMA* os FPs dos sistemas representados na Tabela 25, os quais constam no trabalho de Affens e McLaren (1972). Além do cálculo do FP pelo modelo de Liaw (Equação(3.9)) com coeficientes de atividade iguais à unidade, foi empregada a abordagem ϕ - ϕ , pela resolução da Equação (3.10) com a equação de Peng Robinson para cálculo dos coeficientes de fugacidade. Por se tratar de misturas hidrocarbonetos lineares e saturados, k_{ij} s foram considerados nulos (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2006).

De acordo com os MAEs calculados (Tabela 25), as predições realizadas pelo *FLAMMA* pelo modelo Ideal são acuradas, com MAEs inferiores a 1,7 K para todos os sistemas, exceto para o sistema ternário que contém 87 % (mol/mol) de undecano. Com a equação de

estado cúbica, as predições também são acuradas. No entanto, novamente, a predição para o sistema que contém 87% de undecano resulta em MAE de 5,0 K. Observa-se que as predições de Affens e McLaren se aproximam mais dos valores experimentais, com MAEs inferiores a 2,0 K. Porém, estes autores, apesar de considerarem as soluções como ideais, não tratam os LFLs dos componentes individuais como constantes com a temperatura, o que ocorre para os modelos implementados no *FLAMMA*.

Porém, ainda que os MAEs obtidos pelo *FLAMMA* cheguem a 5,7 K, estes podem ser considerados adequados à predição do FP devido, novamente, às incertezas relacionadas à própria definição de FP, que depende fortemente do método de medição. Adicionalmente, se comparadas a abordagem ϕ - ϕ com o modelo Ideal, observa-se que não há distinção entre as acurácias observadas na predição do FP por esses dois métodos para estes sistemas. Isso deve-se, provavelmente, ao caráter ideal das interações entre os hidrocarbonetos em questão.

Tabela 25. Composições molares e FPs experimentais e calculados para sistemas compostos por hidrocarbonetos.

Composição (K)						FP (K)				MAE (K)		
C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	Exp. ¹	Ideal ¹	Ideal ²	EoS ²	Ideal ¹	Ideal ²	EoS ²
0,38	0,35	-	-	0,27	-	283,2	283,2	281,9	281,4	0,0	1,3	1,7
0,31	0,17	-	-	0,52	-	287,2	288,2	285,7	287,2	1,0	1,4	0,0
0,25	0,23	-	-	0,52	-	289,2	290,2	287,4	289,0	1,0	1,7	0,1
0,07	0,06	-	-	0,87	-	310,2	310,2	304,4	315,1	0,0	5,7	5,0
0,32	-	0,26	-	0,22	0,2	288,2	290,2	288,7	288,2	2,0	0,5	0,1
0,25	0,22	0,2	-	0,17	0,16	289,2	289,2	288,5	287,6	0,0	0,6	1,6
0,19	0,17	0,16	0,14	0,22	0,12	293,2	293,2	292,2	292,4	0,0	0,9	0,8

FPs calculados: ¹Affens e McLaren (1972); ²*FLAMMA*.

Dados experimentais de FP: Affens e McLaren (1972).

5.7. Outros tipos de sistemas

Além dos sistemas de interesse, que tratam de biocombustíveis ou derivados do petróleo, outros tipos de sistemas, com outras combinações entre substâncias de diferentes funções orgânicas, foram avaliados na validação do *FLAMMA*. São eles: metanol + etanol, metanol + isopropanol (LIAW; CHIU, 2006); acetato de metila + acrilato de metila, metanol + acrilato de metila, álcool isoamílico + acetato de isoamila (LIAW; GERBAUD; LI, 2011); 1-pentanol + 1-hexanol, 1-hexanol + ciclohexanona e 1-pentanol + ciclohexanona (ZARRINGHALAM MOGHADDAM; RAFIEI; KHALILI, 2012).

Os modelos do tipo UNIFAC e semi-empíricos foram empregados no cálculo dos FPs desses sistemas. Parâmetros de interação binária dos modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC foram obtidos de Merstiiariri (1983) para os sistemas metanol + etanol, metanol + isopropanol e metanol + metil acrilato. Os parâmetros de interação dos outros sistemas não foram encontrados na literatura, portanto, para eles, apenas os modelos UNIFAC original, NIST-UNIFAC e UNIFAC-Do foram utilizados na predição do FP.

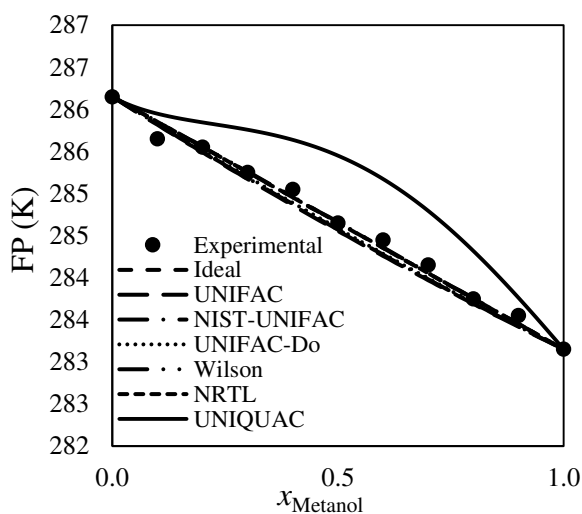
A Tabela 26 exhibe os RMSEs obtidos para esses sistemas. Os valores preditos e experimentais estão dispostos na Figura 17. Os modelos de composição local semi-empíricos resultaram em RMSEs (2,08 K a 0,08 K) menores do que os modelos preditivos (RMSEs de 0,08 K a 5,99 K). A maioria desses sistemas não necessitaria de modelos de coeficiente de atividade para descrever o comportamento da fase líquida, visto que os RMSEs para o modelo Ideal são frequentemente menores ou próximos dos RMSEs obtidos pelos modelos de G^E .

Tabela 26. RMSEs entre valores calculados (*FLAMMA*) e experimentais (da literatura) de sistemas binários classificados como outros tipos de sistemas.

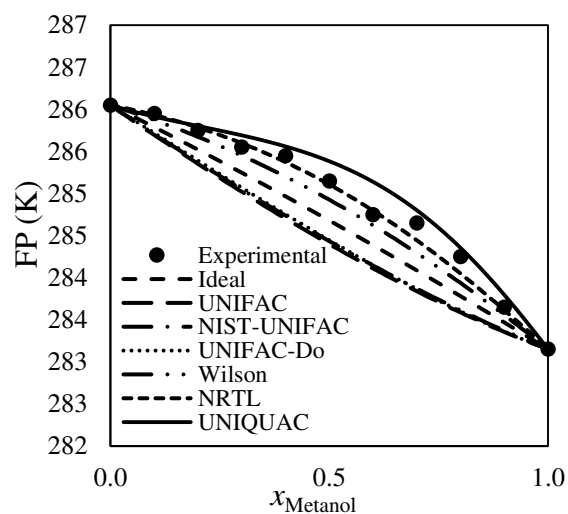
Sistema	Ideal	UNIFAC			Semi-empíricos		
		Original	NIST	Do	NRTL	Wilson	UNIQUAC
metanol + etanol	0,08	0,13	0,12	0,11	0,08	0,08	0,50
metanol + isopropanol	0,35	0,54	0,52	0,51	0,09	0,19	0,16
pentanol + hexanol	1,41	1,42	1,42	1,43	-	-	-
hexanol + ciclohexanona	1,93	3,43	3,40	3,97	-	-	-
pentanol + ciclohexanona	0,90	0,79	0,81	1,18	-	-	-
metil acetato + metil acrilato	0,53	0,38	2,76	0,83	-	-	-
metanol + metil acrilato	2,53	1,84	5,99	2,56	2,02	2,01	2,08
álcool isoamílico + acetato de isoamila	2,58	0,34	0,39	0,44	-	-	-

Independentemente do modelo, a Tabela 26, cujos RMSEs permanecem abaixo de 5,99 K, mostra que o algoritmo implementado no *FLAMMA* é capaz de prever os FPs desses sistemas.

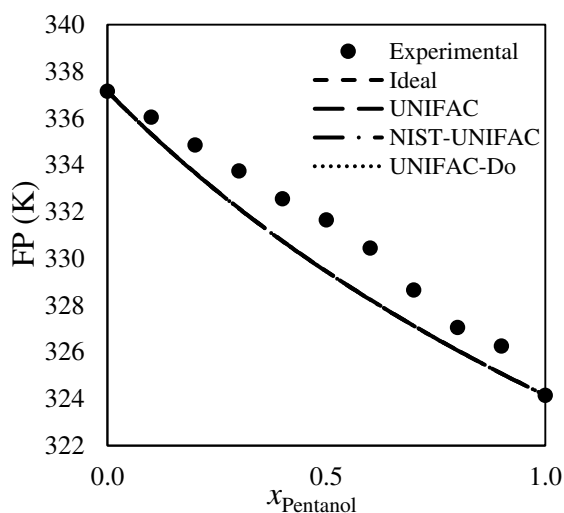
Figura 17. FPs preditos (*FLAMMA*) e experimentais (da literatura) dos outros tipos de sistemas



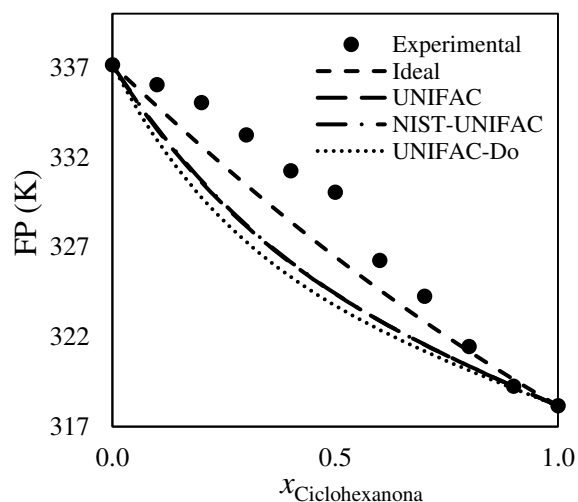
(a) methanol + etanol



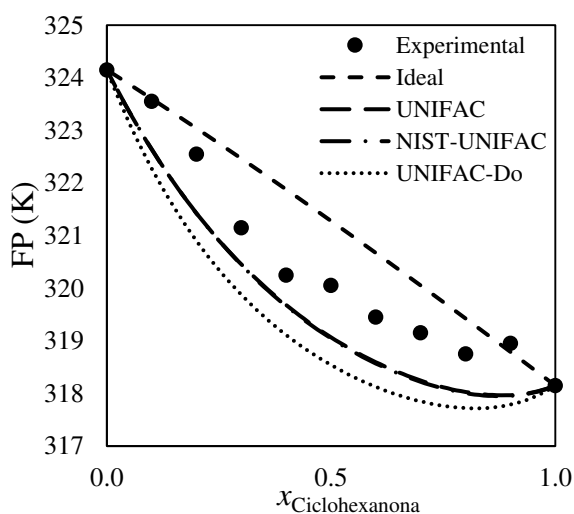
(b) methanol + isopropanol



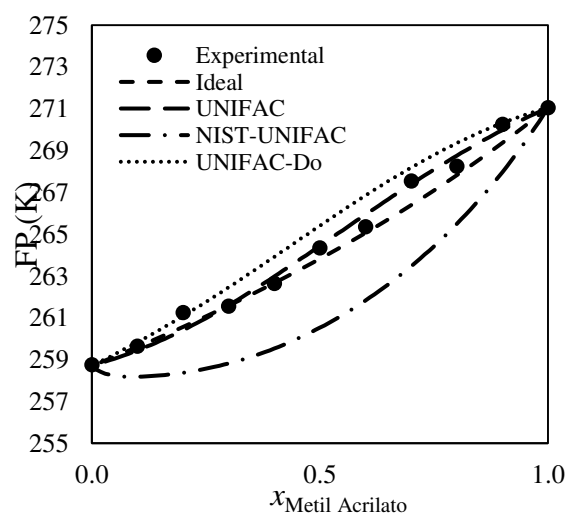
(c) pentanol + hexanol



(d) hexanol + ciclohexanona

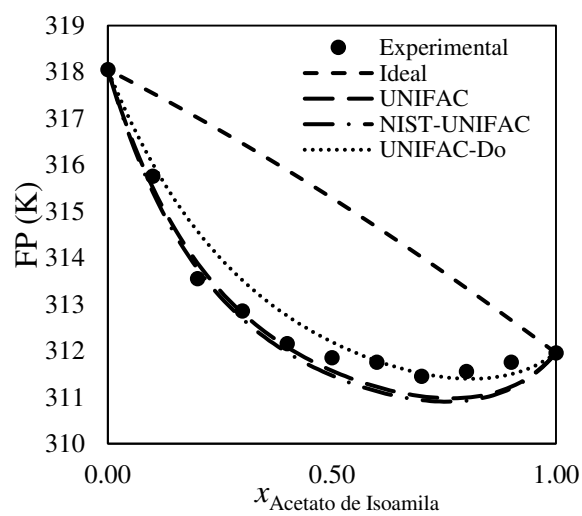
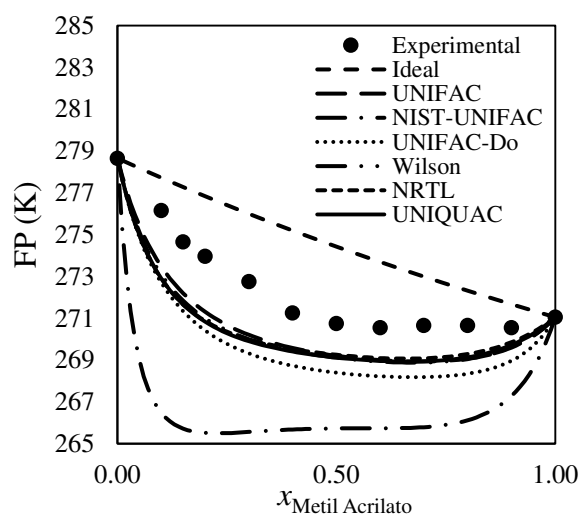


(e) pentanol + ciclohexanona



(f) metil acetato + metil acrilato

Figura 17. Continuação.



Dados experimentais dos sistemas (a) e (b): Liaw e Chiu (2006); (c), (d) e (e) de Zarringhalam Moghaddam, Rafiei e Khalili (2012) e sistemas (f), (g) e (h) de Liaw, Gerbaud e Li (2011).

6. CONCLUSÃO

Por meio deste estudo foi construída a ferramenta *FLAMMA* para cálculo de Ponto de Fulgor de misturas de biocombustíveis e hidrocarbonetos em linguagem Visual Basic (VBA) registrada junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial (processo nº. BR512020000443-1) em 12 de dezembro de 2019. Este é capaz de calcular o FP de uma mistura de até 20 componentes através do modelo de Liaw (2006), em que o comportamento da fase líquida pode ser descrito como ideal ou a partir de modelos de composição local de G^E (Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC), ou pelo modelo de Jalaei Salmani, Lotfollahi e Mazloumi (2018), com coeficientes de fugacidade calculados por uma equação de estado cúbica (Peng-Robinson 1978). A ferramenta ainda oferece três opções de modelos de pressão de saturação, os quais são o modelo de Antoine e os modelos de Ceriani et al. de 2004 e 2013.

Uma base de dados com 61 componentes, em especial componentes do biodiesel, permite ao *FLAMMA* preencher de forma automática para o usuário, com base nos modelos e espécies químicas escolhidas, os parâmetros necessários ao cálculo do FP, como parâmetros de interação, grupos, propriedades críticas, volume molar, massa molar e os coeficientes de Antoine. Ainda, há a possibilidade de realizar o ajuste de parâmetros de interação dos modelos de Wilson, NRTL, UNIQUAC e k_{ij} s da equação de Peng-Robinson a partir de dados de FP pelo uso da *function Norm* com auxílio do Solver, Excel.

Na validação, foram avaliados FPs de 109 sistemas, totalizando 758 pontos experimentais, e verificou-se a acurácia do algoritmo implementado, a qual depende fortemente do modelo escolhido para descrição de não idealidades na fase líquida. Para o biodiesel e misturas de ésteres de ácidos graxos, observou-se que o seu caráter ideal possibilita que o modelo Ideal resulte em previsões de FP acuradas. Para esses sistemas, o uso de modelos do tipo UNIFAC se justifica quando há divergências entre tamanhos de cadeia carbônica dos ésteres maiores do que 6 ou 10 carbonos. Para os biodieseis metílicos cujos resultados foram obtidos da literatura, a previsão do FP não foi acurada, com RMSEs em torno de 17 K, o que pode estar ligado à ausência de informações quanto ao teor de álcoois ou glicerol nestes biodieseis e isso não foi levado em consideração nos cálculos.

Além do biodiesel, sistemas formados por biodiesel + álcool, biodiesel + hidrocarboneto, biodiesel + álcool + hidrocarbonetos, álcool + hidrocarboneto e hidrocarboneto + hidrocarboneto foram avaliados na validação por serem de interesse para o desenvolvimento de novos combustíveis. Foi verificado que para sistemas que envolvem álcoois, a descrição da não idealidade da fase líquida é importante para o cálculo do FP. Modelos UNIFAC tiveram

desempenho similar aos modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC na predição do FP. Estes foram, em geral, capazes de melhorar a predição do FP em relação ao modelo Ideal. Notou-se também que o *FLAMMA* prediz com acurácia FPs de sistemas que apresentam comportamento de mínimo FP. Além dos sistemas de interesse, sistemas diversos foram avaliados, o que aponta para a versatilidade do programa desenvolvido.

Assim, foi obtida uma ferramenta que poderá auxiliar a caracterização da inflamabilidade de misturas inflamáveis ou combustíveis tanto por questões de segurança no armazenamento, transporte e manuseio destas, quanto para estudos voltados ao desenvolvimento de combustíveis que contenham biocombustíveis. A disponibilidade de tal ferramenta pode ser benéfica tanto à academia, nos estudos de desenvolvimento de combustíveis e avaliação de risco relacionado ao manuseio de líquidos inflamáveis/combustíveis, quanto às indústrias tais quais refinarias e usinas que lidam diariamente com o transporte e armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis. Adicionalmente, proporcionar uma ferramenta para a avaliação da inflamabilidade de soluções sem que haja a necessidade de extensos testes laboratoriais pode resultar em redução de custos e aumento de produtividade para indústrias que lidam com biocombustíveis, em especial.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Alguns caminhos e possibilidades são apresentadas a seguir como sugestões para trabalhos futuros que agregariam ao desenvolvimento e utilização do *FLAMMA*:

- Modelagem de FP de biocombustíveis/hidrocarbonetos usando **métodos de inteligência artificial (IA)**, uma vez que o LEF tende a realizar medições experimentais de FP de novos sistemas, consequentemente haverá um aumento da base de dados do *FLAMMA*, que viabiliza a aplicação dos métodos de IA, tal como redes neurais, para predizer o FP de sistemas específicos.
- Implementação de **outros modelos de P^{sat}** como a equação de Antoine Extendida, a equação de Wagner e a DIPPR devido à disponibilidade de parâmetros destas equações para determinadas espécies químicas e à adequação de tais equações à descrição do ELV de substâncias puras em amplas faixas de temperatura.
- Implementação de algoritmos para cálculo de FP de **misturas imiscíveis e soluções aquosas** de modo a abranger um número maior de sistemas cujos FPs possam ser estimados pelo *FLAMMA*.
- Implementação de um módulo para **avaliação da estabilidade de fases**. Ou seja, introdução de funções para avaliar a formação de mais de uma fase líquida de modo que o cálculo do FP se adeque a esse tipo de sistema.
- Implementação de **outras equações de estado cúbicas**, como a CPA para cálculos de coeficientes de fugacidade, como forma de disponibilizar ao usuário maiores opções de modelos e parâmetros de interação.
- Modelagem do FP com o auxílio do **COSMO-RS ou do COSMO-SAC**, com o ELV resolvido diretamente pelo critério de igualdade de potencial químico. Isso possibilitaria realizar predições de FP para misturas pouco estudadas, ou por serem complexas ou por serem perigosas, ou seja, misturas cujos parâmetros de equações de P^{sat} ou parâmetros de interação ou mesmo grupos UNIFAC estejam indisponíveis devido à ausência de experimentos de ELV.
- Inserção de rotinas para **cálculo do FP de substâncias puras**, como o modelo de Catoire e Naudet (2004). Dessa maneira, seria possível estimar o FP de uma mistura mesmo quando os dados experimentais dos FPs dos componentes puros não estivessem disponíveis.

- Atualização da base de dados e das rotinas de cálculo do coeficiente de atividade para possibilitar a utilização de **parâmetros de interação dependentes da temperatura**.
- Realização de um estudo para averiguar como **a extrapolação da equação de Antoine** influencia no cálculo do FP.

8. PUBLICAÇÕES

Durante a realização deste estudo, foram produzidos os seguintes trabalhos:

Registro de Software:

- a. NASCIMENTO, D. C.; BARBOSA NETO, A. M.; COSTA, M. C.. *FLAMMA: FLAsh point Multicomponent: Methods and Algorithm*. Processo N°: BR512020000443-1. Registrado junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Data da publicação: 12/12/2019.

Trabalhos completos em jornais e periódicos:

- b. SANTOS, S. M.; NASCIMENTO, D. C.; BARBOSA NETO, A. M.; COSTA, M. C.; FREGOLENTE, L. V. *Flash point prediction: Reviewing empirical models for hydrocarbons, petroleum fraction, biodiesel, and blends*. *Fuel*, v. 263, n. June 2019, p. 116375, 2019.
- c. NASCIMENTO, D. C. et al. *Flash point prediction with UNIFAC type models of ethylic biodiesel and binary/ternary mixtures of FAEEs*. *Fuel*, v. 281, n. July 2020, p. 118717, 2020.
- d. NASCIMENTO, D. C.; BARBOSA NETO, A. M.; COSTA, M. C. *Flash point prediction of multicomponent systems: a review with emphasis on biodiesel systems*. (a ser submetido)
- e. NASCIMENTO, D. C.; CONTI, D. C.; BARBOSA NETO, A. M.; COSTA, M. C. *Flash Point Measurement and Prediction of Dodecane + Ethanol + FAEE Systems*. (a ser submetido)

Trabalhos completos em congressos:

- f. NASCIMENTO, D. C.; CONTI, D. C.; BARBOSA NETO, A. M.; COSTA, M. C. Ponto de fulgor de misturas binárias de ésteres etílicos com dodecano. Trabalho completo publicado nos Anais do X Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, 2019.
- g. NASCIMENTO, D. C.; BARBOSA NETO, A. M. ; COSTA, M. C. FLAMMA: A flash point prediction tool for biofuels. Anais do Rio Oil and Gas, 2020. (trabalho completo aprovado).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, v. 21, n. 1, p. 116–128, 1975.
- AFFENS, W. A.; MCLAREN, G. W. Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 17, n. 4, p. 482–488, 1972.
- AGARWAL, M.; SINGH, K.; CHAURASIA, S. P. Prediction of Biodiesel Properties from Fatty Acid Composition using Linear Regression and ANN Techniques. *Indian Chemical Engineer*, v. 52, n. 4, p. 347–369, 2010.
- ÁLVAREZ, A.; LAPUERTA, M.; AGUDELO, J. R. Prediction of Flash-Point Temperature of Alcohol/Biodiesel/Diesel Fuel Blends. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 16, p. 6860–6869, 2019.
- ANP. Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>>. Acesso em: 27 jun. 2018a.
- ANP. Dados Estatísticos. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 27 jul. 2018b.
- ANZANELLO, M. J. et al. HATR-FTIR wavenumber selection for predicting biodiesel/diesel blends flash point. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 145, p. 1–6, 2015.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM D93-18, Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester West Conshohocken, PA, EUA, 2018.
- BENZIANE, M. et al. Experimental vapor pressures of five saturated fatty acid ethyl ester (FAEE) components of biodiesel. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 56, p. 4736–4740, 2011.
- BHALE, P. V.; DESHPANDE, N. V.; THOMBRE, S. B. Improving the low temperature properties of biodiesel fuel. *Renewable Energy*, v. 34, p. 794–800, 2009.
- CARARETO, N. D. D. et al. Flash points of mixtures containing ethyl esters or ethylic biodiesel and ethanol. *Fuel*, v. 96, p. 319–326, 2012.
- CARROLL, F. A.; LIN, C. Y.; QUINA, F. H. Simple method to evaluate and to predict flash points of organic compounds. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 8, p. 4796–4800, 2011.

CATOIRE, L.; NAUDET, V. A unique equation to estimate flash points of selected pure liquids application to the correction of probably erroneous flash point values. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 33, n. 4, p. 1083–1111, 2004.

CATOIRE, L.; PAULMIER, S.; NAUDET, V. Estimation of closed cup flash points of combustible solvent blends. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 35, n. 1, p. 9–14, 2006a.

CATOIRE, L.; PAULMIER, S.; NAUDET, V. Experimental determination and estimation of closed cup flash points of mixtures of flammable solvents. *Process Safety Progress*, v. 25, n. 1, p. 33–39, 2006b.

CERIANI, R.; GANI, R.; LIU, Y. A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. *Fluid Phase Equilibria*, v. 337, p. 53–59, 2013.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 215, p. 227–236, 2004.

CHABANE, S. et al. Phase equilibrium measurements and thermodynamic modeling of binary mixtures containing a diesel compound n-dodecane+biodiesel compounds: Ethyl dodecanoate and ethyl octanoate. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 113, p. 107–115, 2017.

CHI, H. et al. Excess Molar Volume along with Viscosity, Flash Point, and Refractive Index for Binary Mixtures of cis-Decalin or trans-Decalin with C9 to C11 n-Alkanes. *J. Chem. Eng. Data*, v. 58, p. 2224–2232, 2013.

COSTA, M. C. et al. Phase diagrams of mixtures of ethyl palmitate with fatty acid ethyl esters. *Fuel*, v. 91, n. 1, p. 177–181, 2012.

DE ANDRADE JUNIOR, M. A. U. et al. Exploring future scenarios of ethanol demand in Brazil and their land-use implications. *Energy Policy*, v. 134, 2019.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*, v. 35, p. 4661–4670, 2007.

DIAS, R. M. et al. Flash Point of Fatty Acid Methyl Ester Binary Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 64, p. 3465–3472, 2019.

EL-ARABY, R. et al. Study on the characteristics of palm oil–biodiesel–diesel fuel blend. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 27, p. 187–194, 2018.

ELLIOTT, J. R.; LIRA, C. T. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. 2. ed. [s.l.]

Pearson, 2012.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço Energético Nacional (Ano base 2015). [s.l: s.n.].

Flash Point Calculator from Ask Consultants. Disponível em: <<http://www.askconsultants.com/wb/pages/publications-resources/resources/resource-downloads/flash-point-calculator.php>>. Acesso em: 20 fev. 2019.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.

FU, J. Flash points measurements and prediction of biofuels and biofuel blends with aromatic fluids. *Fuel*, v. 241, p. 892–900, 2019.

GAUDIN, T.; ROTUREAU, P.; FAYET, G. Combining mixing rules with QSPR models for pure chemicals to predict the flash points of binary organic liquid mixtures. *Fire Safety Journal*, v. 74, p. 61–70, 2015.

GHARAGHEIZI, F.; ALAMDARI, R. F. Prediction of flash point temperature of pure components using a Quantitative Structure-Property Relationship model. *QSAR and Combinatorial Science*, v. 27, n. 6, p. 679–683, 2008.

GILAT, A.; SUBRAMANIAN, V. *Métodos Numéricos para Engenheiros e Cientistas*. 1. ed. [s.l.] bookman, 2008.

GMEHLING, J.; ONKEN, U. Vapor Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA, 1977.

GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 21, p. 186–188, 1982.

GÜLÜM, M.; BILGIN, A. Density, flash point and heating value variations of corn oil biodiesel-diesel fuel blends. *Fuel Processing Technology*, v. 134, p. 456–464, 2015.

GUO, Y. et al. Study on volatility and flash point of the pseudo-binary mixtures of sunflowerseed-based biodiesel + ethanol. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 625–629, 2009a.

GUO, Y. et al. Study on volatility and flash point of the pseudo binary mixtures of sunflower-based biodiesel + methylcyclohexane. *Fluid Phase Equilibria*, v. 276, p. 127–132, 2009b.

HAGHTALAB, A.; SEYF, J. Y.; MANSOURI, Y. Flash point prediction of the binary and

ternary systems using the different local composition activity coefficient models. *Fluid Phase Equilibria*, v. 415, p. 48–63, 2016.

HANLEY, B. A model for the calculation and the verification of closed cup flash points for multicomponent mixtures. *Process Safety Progress*, v. 17, n. 2, p. 86–97, 1998.

HEYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. (EDS.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 95th. ed. [s.l.] CRC Press. Taylor and Francis Group, [s.d.].

HIAKI, T. et al. Vapor-Liquid Equilibria of Ethanol with 2,2,4-Trimethylpentane or Octane at 101.3 kPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 39, p. 720–722, 1994.

HIAKI, T. et al. Vapor-Liquid Equilibria of 1-Propanol or 2-Propanol with Octane at 101.3 kPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 40, p. 274–276, 1995.

HIAKI, T. et al. Isobaric vapor-liquid equilibria of octane + 1-butanol, +2-butanol, and +2-methyl-2-propanol at 101.3 kPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 41, p. 1087–1090, 1996.

HRISTOVA, M. Measurement and prediction of binary mixture flash point. *Central European Journal of Chemistry*, v. 11, n. 1, p. 57–62, 2013.

HSHIEH, F. Y. Note: Correlation of closed-cup flash points with normal boiling points for silicone and general organic compounds. *Fire and Materials*, v. 21, n. 6, p. 277–282, 1997.

HU J; BURNS AM. New method predicts cloud, pour, flash points of distillate blends. *Hydrocarbon Processing*, v. 49, n. 11, p. 213–216, 1970.

IN, S. J. Flash point for binary mixtures of methylcyclohexane, n-heptane and p-xylene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 32, p. 327–331, 2015.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Key World Energy Statistics. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf>>. Acesso em: 27 jul. 2018.

JALAEI SALMANI, H.; LOTFOLLAHI, M. N.; MAZLOUMI, S. H. A model for predicting flash point of alkane-alkane and water-alcohol mixtures by the Cubic-Plus-Association Equation of State. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 119, p. 191–197, 2018.

JONES, G. W.; COWARD, H. . Limits of Flammability of Gases and Vapors. Bureau of Mines, 1952.

KANG, J. W. et al. Estimation of mixture properties from first- and second-order group

contributions with the UNIFAC model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 13, p. 3260–3273, 2002.

KANG, J. W. et al. A new method for evaluation of UNIFAC interaction parameters. *Fluid Phase Equilibria*, v. 309, p. 68–75, 2011.

KANG, J. W.; DIKY, V.; FRENKEL, M. New modified UNIFAC parameters using critically evaluated phase equilibrium data. *Fluid Phase Equilibria*, v. 388, p. 128–141, 2015.

KIM, S. Y.; LEE, B. A prediction model for the flash point of binary liquid mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2010.

KLAMT, A. *From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design*. [s.l.: s.n.].

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. *Thermodynamic Models for Industrial Applications*. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2010.

KUMAR, J.; BANSAL, A. Selection of Best Neural Network for Estimating Properties of Diesel-Biodiesel Blends. *International Journal of Computers and Applications*, p. 136–141, 2007.

KWANCHARON, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. Solubility of a diesel-biodiesel-ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine. *Fuel*, v. 86, p. 1053–1061, 2007.

LEE, S.; HA, D. M. The lower flash points of binary systems containing non-flammable component. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 20, p. 799–892, 2003.

LEES, F. P. *Loss prevention in the process industries*. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1996.

LI, X. et al. Prediction of the Flash Point of Binary and Ternary Straight-Chain Alkane Mixtures. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2014, 2014.

LIAW, H. J. et al. A mathematical model for predicting the flash point of binary solutions. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 15, p. 429–438, 2002.

LIAW, H. J. et al. Flash-point prediction for binary partially miscible mixtures of flammable solvents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 1165–1175, 2008.

LIAW, H. J. Minimum flash point behavior of ternary solutions with three minimum flash point binary constituents. *Fuel*, v. 217, p. 626–632, 2018.

- LIAW, H. J.; CHEN, C. T.; GERBAUD, V. Flash-point prediction for binary partially miscible aqueous-organic mixtures. *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 4543–4554, 2008.
- LIAW, H. J.; CHIU, Y. Y. The prediction of the flash point for binary aqueous-organic solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. A101, p. 83–106, 2003.
- LIAW, H. J.; CHIU, Y. Y. A general model for predicting the flash point of miscible mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, v. A137, p. 38–46, 2006.
- LIAW, H. J.; GERBAUD, V.; LI, Y. H. Prediction of miscible mixtures flash-point from UNIFAC group contribution methods. *Fluid Phase Equilibria*, v. 300, n. 1–2, p. 70–82, 2011.
- LIAW, H. J.; TANG, C. L.; LAI, J. S. A model for predicting the flash point of ternary flammable solutions of liquid. *Combustion and Flame*, v. 138, p. 308–319, 2004.
- LIAW, H. J.; TSAI, T. P. Flash-point estimation for binary partially miscible mixtures of flammable solvents by UNIFAC group contribution methods. *Fluid Phase Equilibria*, v. 375, p. 275–285, 2014.
- LIU, X.; LIU, Z. Research progress on flash point prediction. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 55, p. 2943–2950, 2010.
- LUNING PRAK, D. J. et al. Density, viscosity, speed of sound, bulk modulus, surface tension, and flash point of binary mixtures of n-hexadecane + ethylbenzene or + toluene at (293.15 to 373.15) K and 0.1 MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 59, p. 3571–3585, 2014.
- MASHUGA, C. V.; CROWL, D. A. Derivation of Le Chatelier's mixing rule for flammable limits. *Process Safety Progress*, v. 19, n. 2, p. 112–117, 2000.
- MEJÍA, J. D.; SALGADO, N.; ORREGO, C. E. Effect of blends of Diesel and Palm-Castor biodiesels on viscosity, cloud point and flash point. *Industrial Crops and Products*, v. 43, p. 791–797, 2013.
- MERSTIARIRI, A. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. I, Part 2c: Organic Hydroxy Compounds: Alcohols (Supplementl). Von J. Gmehling, I. U. Onken und W. Arlt. Herausgeg. im Auftrag der DECHEMA von D. Behrens und R. Eckermann. DECHEMA, Frankfurt/M. 1987. 1. Aufl. 696. *Chemie Ingenieur Technik*, 1983.
- NASCIMENTO, D. C. et al. Ponto de fulgor de misturas binárias de ésteres etílicos com dodecano. X Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada. Anais...2019
- NASCIMENTO, D. C. et al. Flash point prediction with UNIFAC type models of ethylic

biodiesel and binary/ternary mixtures of FAEEs. *Fuel*, v. 281, n. July, p. 118717, 2020.

NOOROLLAHY, M.; MOGHADAM, A. Z.; GHASRODASHTI, A. A. Calculation of mixture equilibrium binary interaction parameters using closed cup flash point measurements. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 88, p. 81–86, 2010.

PARICAUD, P.; NDJAKA, A.; CATOIRE, L. Prediction of the flash points of multicomponent systems: Applications to solvent blends, gasoline, diesel, biodiesels and jet fuels. v. 263, 2019.

PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L. Phase behavior of petroleum reservoir fluids. 1. ed. [s.l.] Taylor and Francis, 2006.

PENG, D. -Y; ROBINSON, D. B. Two and three phase equilibrium calculations for systems containing water. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 54, n. 6, p. 595–599, 1976.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. The Characterization of the Heptanes and Heavier Fractions for the GPA Peng-Robinson Programs - GPA Research Report. [s.l: s.n.].

PHOON, L. Y. et al. A review of flash point prediction models for flammable liquid mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, p. 12553–12565, 2014.

PHOON, L. Y. et al. Flash point prediction of tailor-made green diesel blends containing B5 palm oil biodiesel and alcohol. *Fuel*, v. 175, p. 287–293, 2016.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNEL, J. P. The properties of gases & liquids. 5. ed. [s.l.] McGraw-Hill Education, 2001.

POOR, H. M.; SADRAMELI, S. M. Calculation and prediction of binary mixture flash point using correlative and predictive local composition models. *Fluid Phase Equilibria*, v. 440, p. 95–102, 2017.

PRATAS, M. J. et al. Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 55, n. 9, p. 3983–3990, 2010.

PRODUCTS, P.; PRINCIPLES, S. Standard Test Method for Flash Point by Continuously Closed Cup (CCCFP) Tester 1. Annual Book of ASTM Standards, 2011.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. The properties of gases and liquids, Third Edition, McGraw-Hill. [s.l: s.n.].

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968.

ROWLEY, J. R. et al. Flash point: Evaluation, experimentation and estimation. *International*

Journal of Thermophysics, v. 31, p. 875–887, 2010.

ROWLEY, J. R.; ROWLEY, R. L.; WILDING, W. V. Estimation of the flash point of pure organic chemicals from structural contributions. Process Safety Progress, v. 29, n. 4, p. 353–358, 2010.

SAHRAOUI, L. et al. Experimental vapor pressures (from 1 Pa to 100 kPa) of six saturated Fatty Acid Methyl Esters (FAMES): Methyl hexanoate, methyl octanoate, methyl decanoate, methyl dodecanoate, methyl tetradecanoate and methyl hexadecanoate. Journal of Chemical Thermodynamics, v. 102, p. 270–275, 2016.

SALDANA, D. A. et al. Prediction of flash points for fuel mixtures using machine learning and a novel equation. Energy and Fuels, v. 27, n. 7, p. 3811–3820, 2013.

SANDLER, S. I. Chemical and engineering thermodynamics. Book, 1989.

SANTOS, S. M. et al. Flash point prediction: Reviewing empirical models for hydrocarbons, petroleum fraction, biodiesel, and blends. Fuel, v. 263, p. 116375, 2019.

SIKORSKA, A. et al. Comparative studies of the mixing effect on the thermal effusivity, compressibility, and molar volume for aqueous solutions of alcohols. International Journal of Thermophysics, v. 31, p. 131–142, 2010.

SILVA, L. Y. A. et al. Determination of the vapor pressure of ethyl esters by Differential Scanning Calorimetry. Journal of Chemical Thermodynamics, v. 23, n. 6, p. 943–947, 2011.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chemical Engineering Science, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.

TAMILSELVAN, P.; NALLUSAMY, N.; RAJKUMAR, S. A comprehensive review on performance, combustion and emission characteristics of biodiesel fuelled diesel engines. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 79, p. 1134–1159, 2017.

TANG, G. et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary system of ethyl myristate+ethyl palmitate at 0.5, 1.0 and 1.5kPa. Fluid Phase Equilibria, v. 347, p. 8–14, 2013.

THIELE, E. W. Prediction of Flash Point of Blends of Lubricating Oils. Industrial and Engineering Chemistry, v. 19, n. 2, p. 259–262, 1927.

TORABIAN, E.; AMIN SOBATI, M. New structure-based models for the prediction of flash

point of multi-component organic mixtures. *Thermochimica Acta*, v. 672, n. November 2018, p. 162–172, 2019.

VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. Evaluation and enhancement of cold flow properties of palm oil and its biodiesel. *Energy Reports*, v. 2, p. 8–13, 2016.

VIDAL, M. et al. A review of estimation methods for flash points and flammability limits. *Process Safety Progress*, v. 23, n. 1, p. 47–55, 2004.

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, hE, and $^3\infty$. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 26, p. 1372–1381, 1987.

WHITE, D. et al. Flame spread on aviation fuels. *Fire Safety Journal*, v. 28, p. 1–31, 1997.

WICKEY, R. O.; CHITTENDEN, D. H. Flash Points of Blends Correlated. *Hydrocarbon Processing*, v. 43, n. 6, p. 157–158, 1963.

WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, n. 2, p. 127–130, 1964.

XING, Y. et al. Vapor pressures and flash points for binary mixtures of tricyclo [5.2.1.02.6] decane and dimethyl carbonate. *Fluid Phase Equilibria*, v. 284, p. 14–18, 2009.

YUSOFF, M. F. M.; XU, X.; GUO, Z. Comparison of fatty acid methyl and ethyl esters as biodiesel base stock: A review on processing and production requirements. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 91, p. 525–531, 2014.

YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, v. 52, p. 2741–2751, 2011.

ZABETAKIS, M. G. Flammability characteristics of combustible gases and vapors. *Bureau of Mines Bulletin*, 1965.

ZARRINGHALAM MOGHADDAM, A.; RAFIEI, A.; KHALILI, T. Assessing prediction models on calculating the flash point of organic acid, ketone and alcohol mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 316, p. 117–121, 2012.

ZHU, L. et al. Combustion, performance and emission characteristics of a di diesel engine fueled with ethanol-biodiesel blends. *Fuel*, v. 90, p. 1743–1750, 2011.

APÊNDICE A: Manual do *FLAMMA*

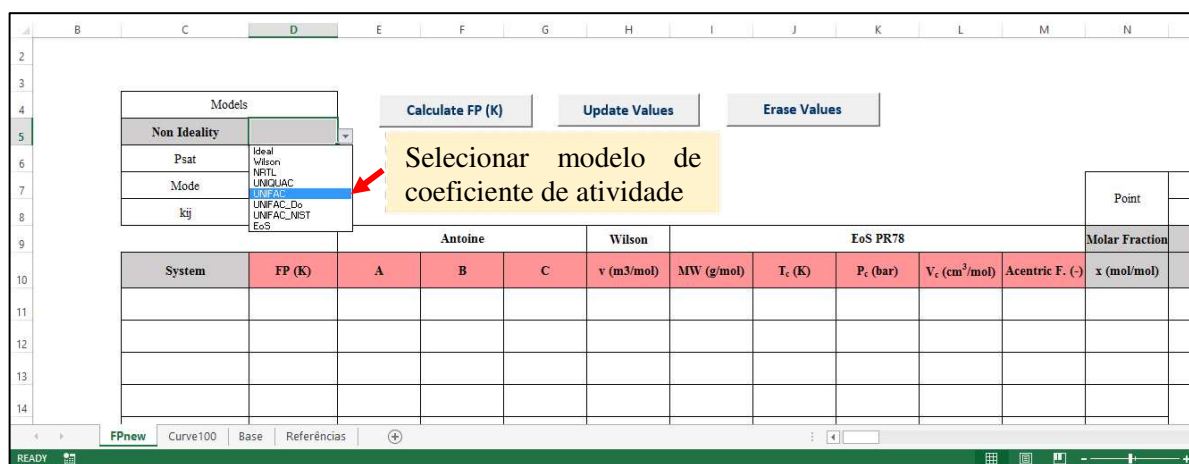
A interface do *FLAMMA* foi concebida para que o usuário possa utilizá-lo de forma intuitiva. Por ter sido desenvolvido em linguagem VBA, planilhas do próprio excel foram aproveitadas para a entrada e saída de dados.

Este manual tem o objetivo de instruir o usuário acerca de como utilizar o *FLAMMA* para cálculo do FP de misturas em quatro exemplos.

Exemplo 1: Cálculo FP do sistema quaternário etanol + octanoato de etila + decanoato de etila + laurato de etila em um ponto de composição molar $x_{\text{etanol}} = 0,2$, $x_{\text{octanoato de etila}} = 0,3$, $x_{\text{decanoato de etila}} = 0,3$ e $x_{\text{laurato de etila}} = 0,2$, considerando a abordagem gamma-phi (modelo de Liaw) com modelo UNIFAC e a equação de Antoine.

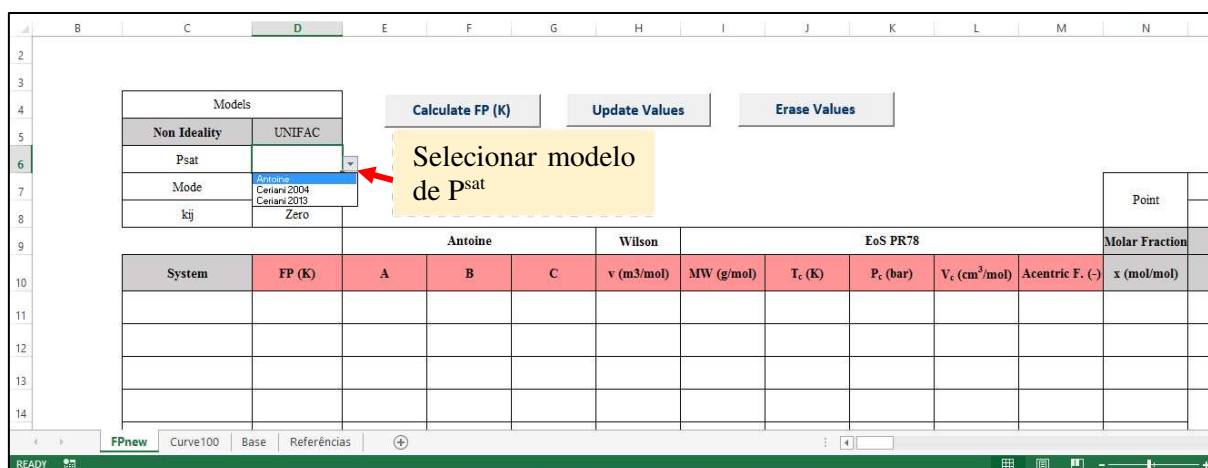
a. Selecionar o modelo que descreve o comportamento da fase líquida:

Figura A-1. Seleção modelo não-idealidade (Exemplo 1).



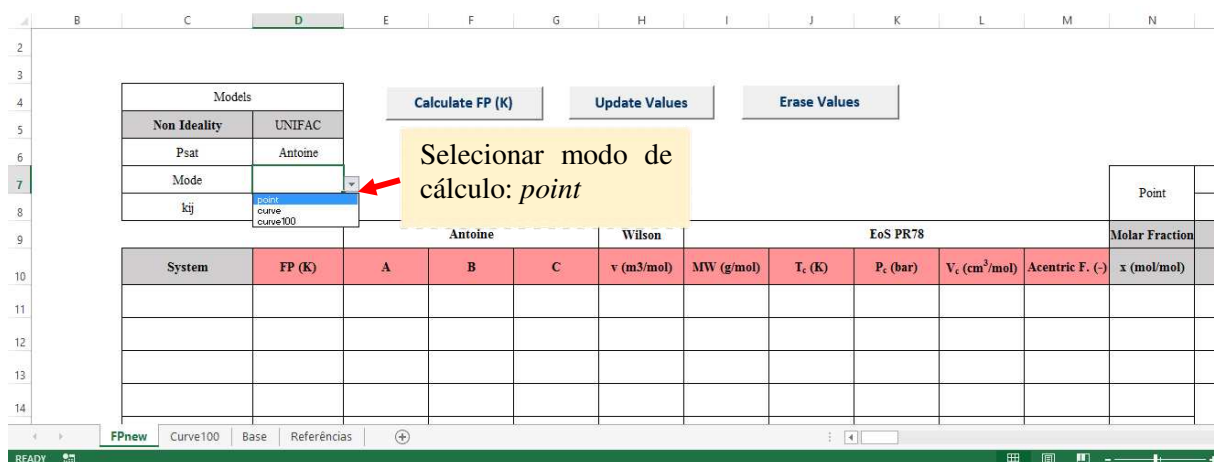
b. Selecionar o modelo de pressão de saturação:

Figura A-2. Seleção modelo Pressão de saturação (Exemplo 1).



c. Selecionar modo de cálculo:

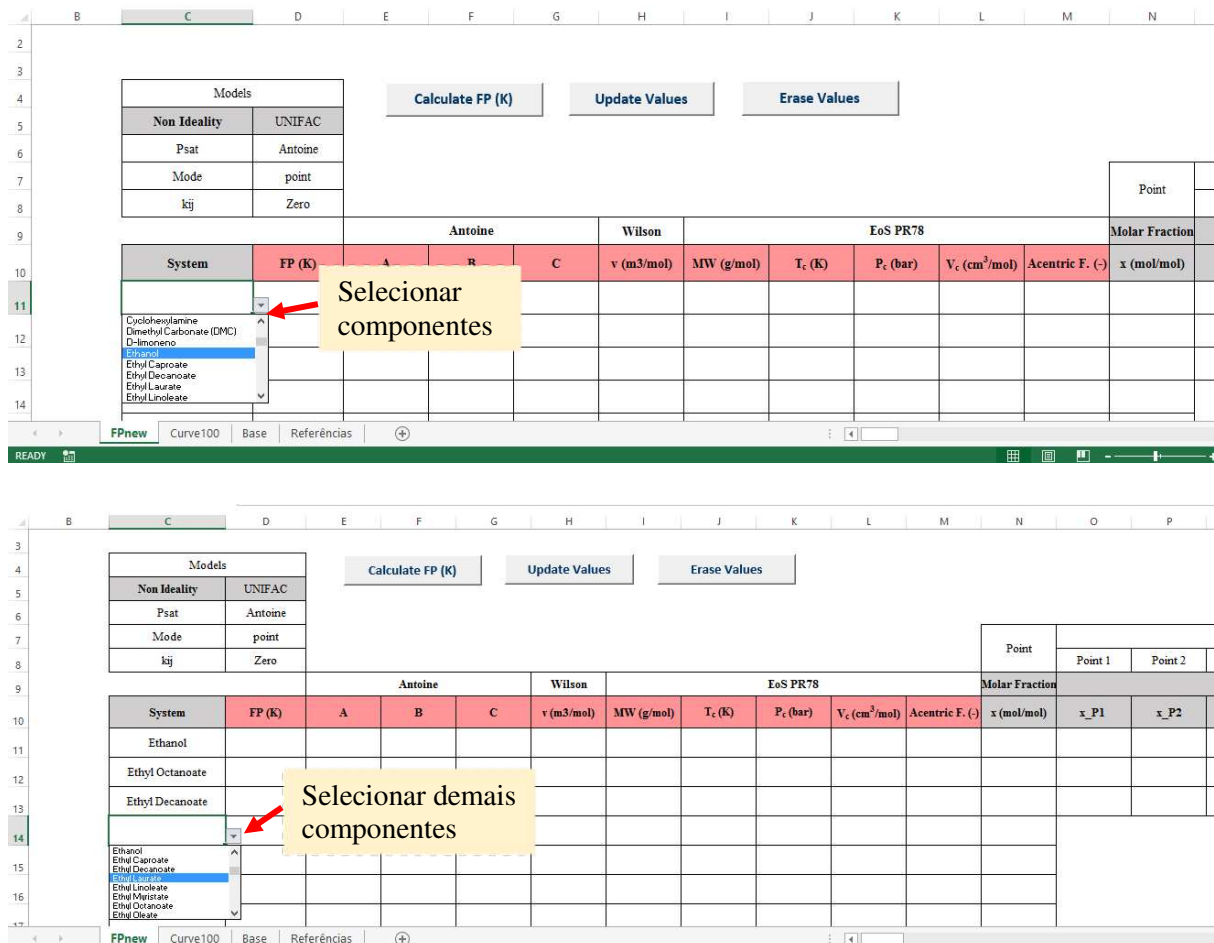
Figura A-3. Seleção do modo de cálculo (Exemplo 1).



Modo *point* selecionado. Este possibilita o cálculo do ponto de fulgor de uma msitura de até 20 componentes.

d. Selecionar componentes do sistema a ser avaliado um a um:

Figura A-4. Seleção de componentes (Exemplo 1).



e. Obter parâmetros da base de dados clicando em *Update Values*:

Figura A-5. Obtenção de parâmetros a partir da base de dados (Exemplo 1).

The screenshot shows the software interface with the 'Update Values' button highlighted by a red arrow and the label 'Clicar'. Below it, a table of Antoine parameters is shown, with a red box highlighting the first four rows. A yellow callout box points to the table with the text 'O programa preenche automaticamente.'

System	FP (K)	A	B	C
Ethanol	287	7,37229	1670,409	-40,191
Ethyl Octanoate	354,00	6,385	1766	-77,75
Ethyl Decanoate	379,5	6,83	2169	-67,45
Ethyl Laurate	402,3	7,738	2894	-36,95

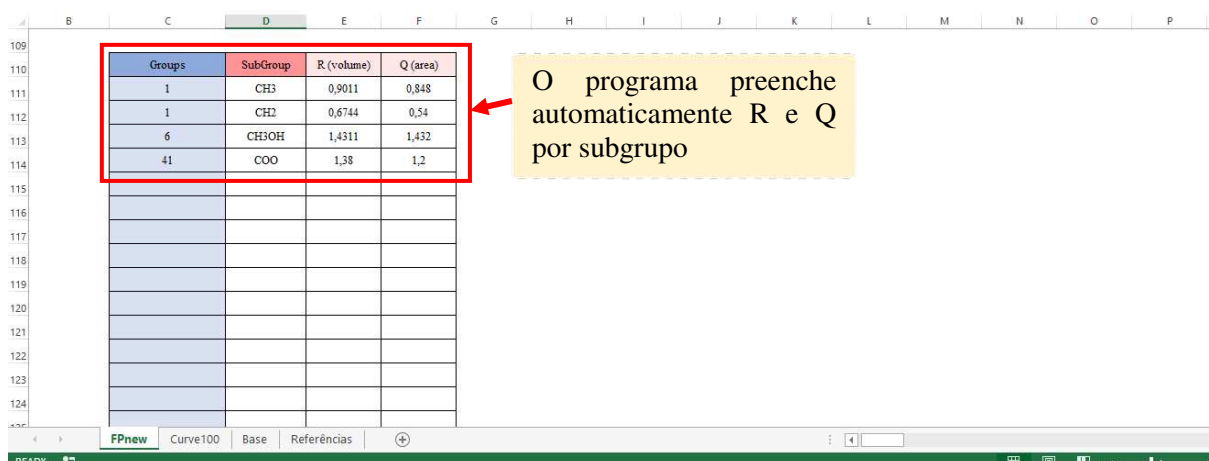
The screenshot shows the 'Aij' table for interaction parameters. A red box highlights the first four rows. A yellow callout box points to the table with the text 'O programa preenche automaticamente parâmetros de interação entre grupos.'

Component/ Subgroup	CH3	CH2	CH3OH	COO
CH3	0	0,000	697,2	387,1
CH2	0,000	0	697,2	387,1
CH3OH	16,51	16,51	0	165,7
COO	529	529	171	0

The screenshot shows the 'Groups' table for UNIFAC/UNIQUAC parameters. A red box highlights the first four rows. A yellow callout box points to the table with the text 'O programa preenche automaticamente grupos por componente.'

System	CH3	CH2	CH3OH	COO
Ethanol	0	1	1	0
Ethyl Octanoate	2	7	0	1
Ethyl Decanoate	2	9	0	1
Ethyl Laurate	2	11	0	1

Figura A-5. Continuação.



Groups	Sub-Group	R (volume)	Q (area)
1	CH3	0,9011	0,848
1	CH2	0,6744	0,54
6	CH3OH	1,4311	1,432
41	COO	1,38	1,2

Obs.: Caso o usuário não encontre os componentes de seu interesse no programa, é possível preencher as tabelas acima manualmente. O usuário deve ter atenção à ordem dos grupos, subgrupos e componentes nas tabelas, que devem seguir uma sequência. Por exemplo, a ordem CH₃, CH₂, CH₃OH e COO deve ser mantida nas tabelas de parâmetros de interação, grupos e subgrupos, R e Q. Se essa ordem for alterada na tabela de parâmetros de interação para, por exemplo, CH₂, CH₃, CH₃OH e COO, pelo usuário, a mesma deve ser repetida para as tabelas de grupos e subgrupos e R e Q. Quanto aos parâmetros de interação entre grupos, a_{mn} , m representa a linha e n representa a coluna na tabela de parâmetros de interação.

Caso o usuário queira fornecer os parâmetros de Antoine, basta substituí-los na planilha. Vale lembrar que a equação de Antoine implementada ao FLAMMA segue a forma:

$$\log_{10}P(\text{kPa}) = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

f. Inserir composição da mistura:

Figura A-6. Inserção da composição molar da mistura (Exemplo 1).

Models

Non Ideality

UNIFAC

Psat

Antoine

Mode

point

kij

Zero

Calculate FP (K)

Update Values

Erase Values

Point

Molar Fraction

Point 1

Point 2

x_P1

x_P2

System

FP (K)

A

B

C

v (m3/mol)

x (mol/mol)

Ethanol

Ethyl Octanoate

Ethyl Decanoate

Ethyl Laurate

0,200

0,300

0,200

0,300

Insertir manualmente a
composição de interesse

FPnew

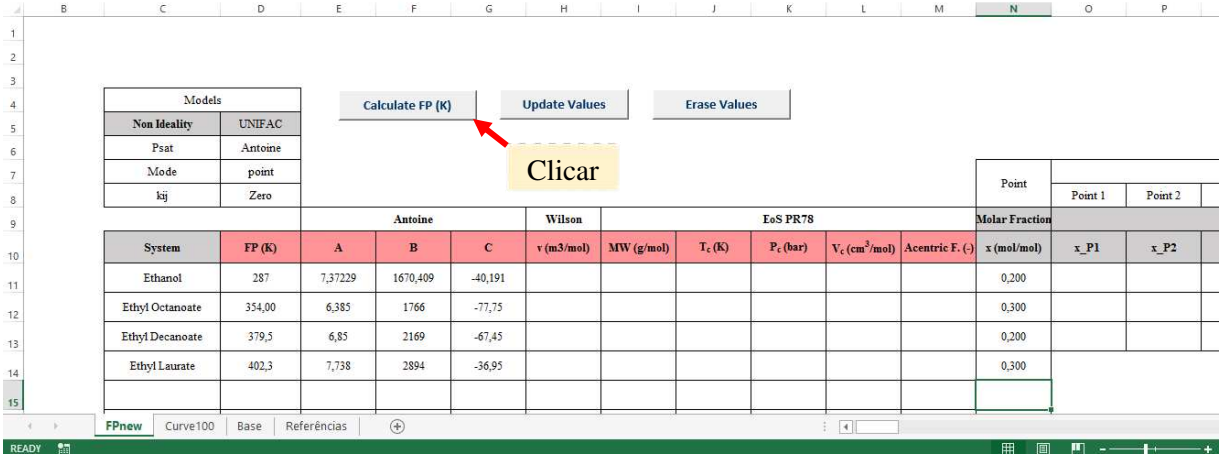
Curve100

Base

Referências

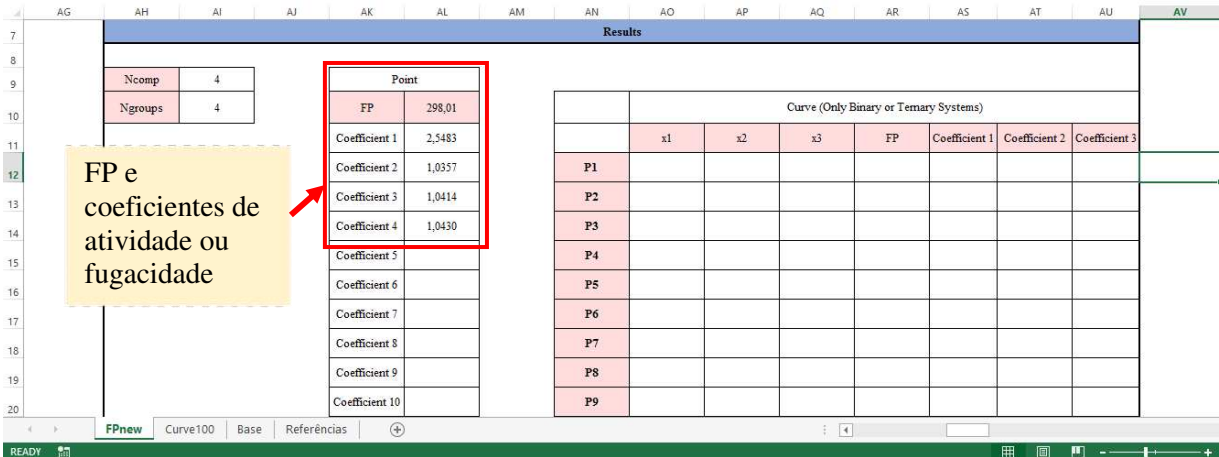
g. Calcular o FP clicando em *Calculate FP (K)*:

Figura A-7. Cálculo do FP (Exemplo 1).



h. Exibição dos resultados.

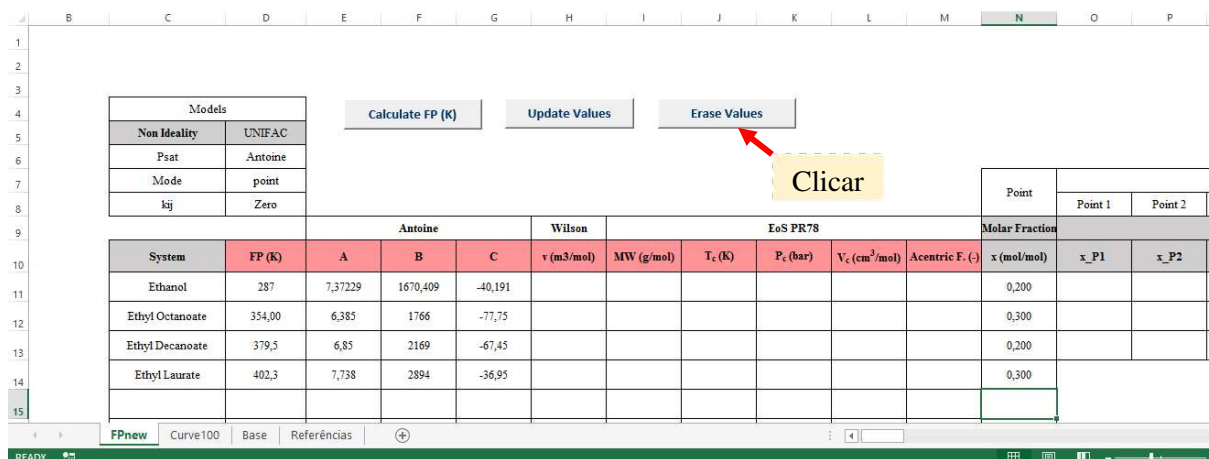
Figura A-8. Exibição dos resultados (Exemplo 1).



Exemplo 2: Cálculo FP do sistema binário etanol + metanol considerando a abordagem gamma-phi (modelo de Liaw) com modelo de Wilson e a equação de Antoine nas composições molares de etanol em 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% e 90% e em composições de etanol variando de 1% a 99%.

a. Clicar em *Erase Values* para limpar a planilha dos dados da simulação anterior:

Figura A-9. Apagando dados da simulação anterior (Exemplo 2).



b. Realizar passos de a até e do exemplo anterior, porém selecionar modelo de Wilson e modo de cálculo *curve*.

Figura A-10. Parâmetros preenchidos (Exemplo 2).

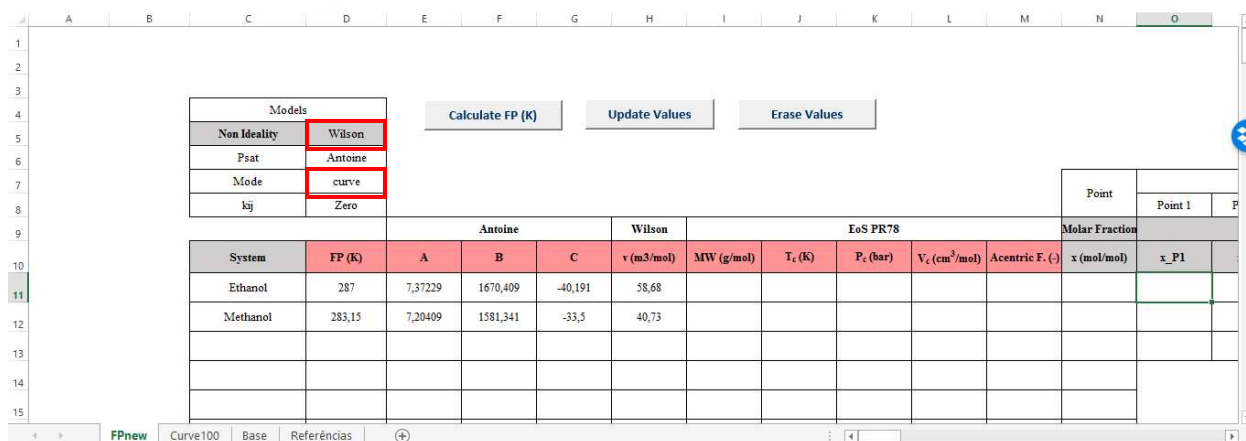


Figura A-11. Parâmetros de interação da base de dados (Exemplo 2).

Component/ Subgroup	Ethanol	Methanol
Ethanol	0	-66,460
Methanol	68,330	0

Os parâmetros de interação da tabela estão na unidade Kelvin. Para convertê-los para J/mol, basta multiplicá-los pela constante dos gases ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$).

Para cada modelo esses parâmetros são: UNIQUAC: $A_{ij}(K) = \frac{(u_{ij}-u_{ji})(\frac{J}{mol})}{R}$; NRTL: $A_{ij}(K) = \frac{b_{ij}(\frac{J}{mol})}{R}$; Wilson: $A_{ij}(K) = \frac{A_{ij}(\frac{J}{mol})}{R}$.

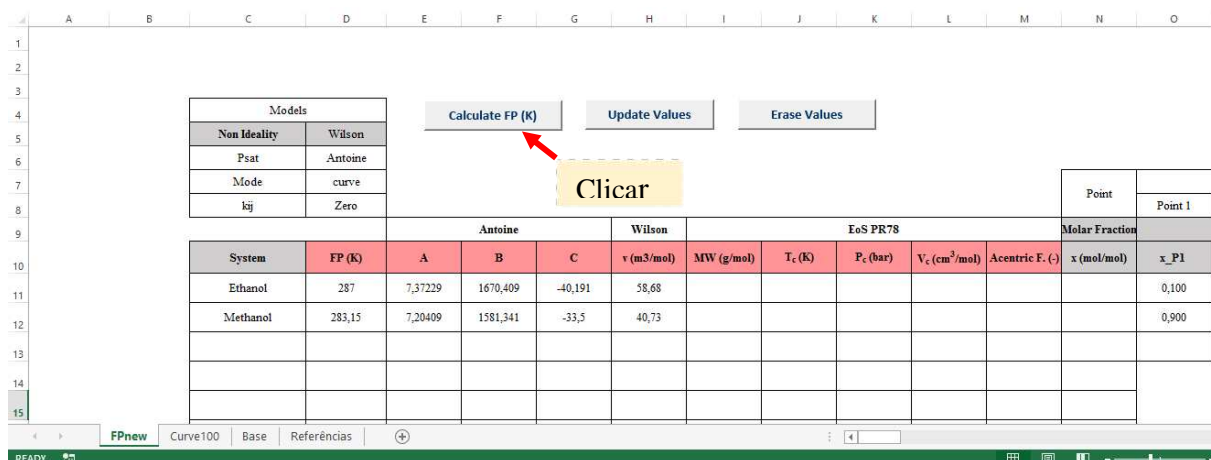
c. Inserir composições em frações molares:

Figura A-12. Inserção da composição (Exemplo 2).

Point	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5	Point 6	Point 7	Point 8	Point 9	Point 10
Eanol	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700	0,800	0,900	
Metanol	0,900	0,800	0,700	0,600	0,500	0,400	0,300	0,200	0,100	

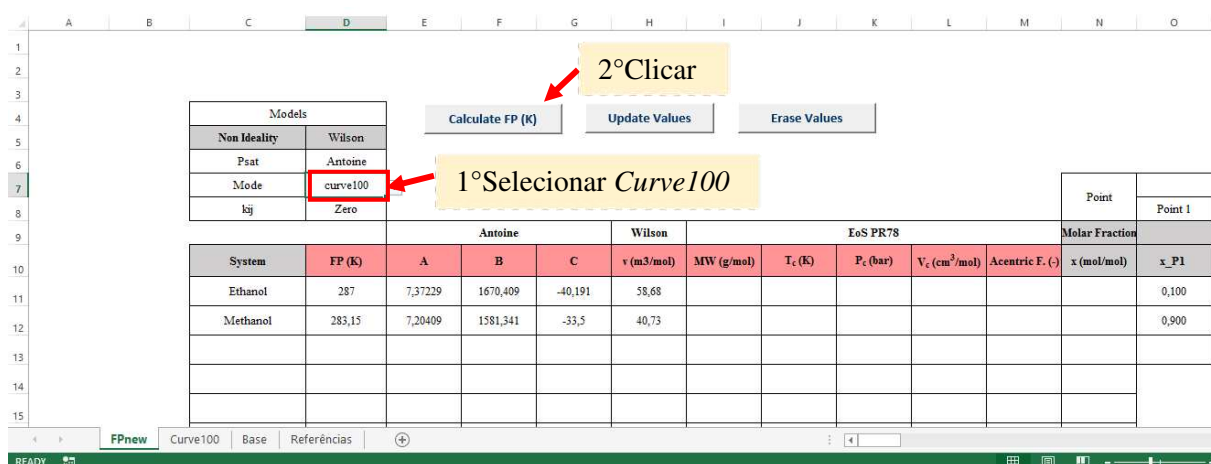
d. Calcular o FP clicando em *Calculate FP (K)*:

Figura A-13. Cálculo do FP (Exemplo 2).



e. Selecionar o modo de cálculo *curve100* e clicar novamente em *Calculate FP (K)*:

Figura A-14. Cálculo do FP no modo curve100 (Exemplo 2).



f. Exibição dos resultados

Figura A-15. Exibição dos resultados (Exemplo 2).

AG

AH

AI

AJ

AK

AQ

AR

AS

AT

AV

7

8

9

Ncomp

2

10

Ngroups

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

Point

FP

Coefficient 1

Coefficient 2

Coefficient 3

Coefficient 4

Coefficient 5

Coefficient 6

Coefficient 7

Coefficient 8

Coefficient 9

Coefficient 10

Curve (Only Binary or Ternary Systems)

x1

x2

x3

FP

Coefficient 1

Coefficient 2

Coefficient 3

P1

0,100

0,900

283,528

0,9989

1,0000

P2

0,200

0,800

283,907

0,9991

0,9999

P3

0,300

0,700

284,289

0,9992

0,9999

P4

0,400

0,600

284,673

0,9994

0,9998

P5

0,500

0,500

285,059

0,9996

0,9996

P6

0,600

0,400

285,446

0,9997

0,9994

P7

0,700

0,300

285,834

0,9998

0,9991

P8

0,800

0,200

286,222

0,9999

0,9988

P9

0,900

0,100

286,611

1,0000

0,9985

FPnew

Curve100

Base

Referências

FPs calculados e composição dada

e

Coeficientes de atividade

Figura A-16. Exibição dos resultados curve100 (Exemplo 2)

FPs calculados, composições e coeficientes de atividade

x1	x2	FP	Gamma1	Gamma2
0,01	0,99	283,1876	0,998711	1
0,02	0,98	283,2253	0,998728	1
0,03	0,97	283,263	0,998745	0,999999
0,04	0,96	283,3007	0,998762	0,999998
0,05	0,95	283,3385	0,99878	0,999997
0,06	0,94	283,3762	0,998797	0,999996
0,07	0,93	283,414	0,998815	0,999994
0,08	0,92	283,4518	0,998833	0,999992
0,09	0,91	283,4897	0,99885	0,99999
0,1	0,9	283,5275	0,998868	0,999988
0,11	0,89	283,5654	0,998886	0,999985
0,12	0,88	283,6033	0,998904	0,999982
0,13	0,87	283,6413	0,998922	0,999979
0,14	0,86	283,6792	0,998941	0,999976
0,15	0,85	283,7172	0,998959	0,999972
0,16	0,84	283,7552	0,998977	0,999968
0,17	0,83	283,7932	0,998995	0,999963
0,18	0,82	283,8313	0,999014	0,999958
0,19	0,81	283,8693	0,999032	0,999953
0,2	0,8	283,9074	0,99905	0,999948

Exemplo 3: Ajuste de parâmetros de interação do sistema binário etanol (FP = 286,15 K) + metanol (FP = 283,15 K) considerando a abordagem gamma-phi (modelo de Liaw) com modelo UNIQUAC e a equação de Antoine tendo em vista os dados experimentais:

Tabela A 1. FP etanol + metanol (LIAW et al. 2006).

X _{metanol}	X _{etanol}	FP (K)
0,1	0,9	285,65
0,2	0,8	285,55
0,3	0,7	285,25
0,4	0,6	285,05
0,5	0,5	284,65
0,6	0,4	284,45
0,7	0,3	284,15
0,8	0,2	283,75
0,9	0,1	283,55

a. Copiar os dados experimentais e colar na tabela *Fit*:

Figura A-19. Inserção de dados experimentais à tabela *Fit*.

	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG	AH
6	e (Only Binary or Ternary Systems)															
7	Point 5	Point 6	Point 7	Point 8	Point 9	Point 10										
8	Molar Fraction (mol/mol)															
9	x_P5	x_P6	x_P7	x_P8	x_P9	x_P10										
10																
11																
12																
13																
14																
15																
16																
17																
18																
19																

Fit					
	x1	x2	FPexp	FPcalc	Error
P1	0,100	0,900	285,650		
P2	0,200	0,800	285,550		
P3	0,300	0,700	285,250		
P4	0,400	0,600	285,050		
P5	0,500	0,500	284,650		
P6	0,600	0,400	284,450		
P7	0,700	0,300	284,150		
P8	0,800	0,200	283,750		
P9	0,900	0,100	283,550		
P10					

Ncomp

Ngroups

b. Logo abaixo da tabela *Fit* atribuir estimativas iniciais aos parâmetros e selecionar o modelo UNIQUAC:

Figura A-20. Atribuição de estimativas iniciais a parâmetros de interação (Exemplo 3).

	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF
15							P7	0,700	0,300	284,150			
16							P8	0,800	0,200	283,750			
17							P9	0,900	0,100	283,550			
18							P10						
19													
20							Fit Parameters				Norm		
21							A12	100,000					
22							A21	100,000					
23							Alpha _{ij}	0,000					
24							k _{ij}	0,000					
25							Model						
26								Wilson					
27								MRIL					
								UNIQUAC					
								EoS					

Load FIT

- c. Chamar a função *Norm* para cálculo da Norma preenchendo a célula **AE20** com a expressão: **=Norm(AA21;AA22;AA23;AA24)** e dar enter.

Figura A-21. Função *Norm* para ajuste de parâmetros (Exemplo 3).

The screenshot shows an Excel spreadsheet with columns T through AI and rows 15 through 27. A table of parameters is located in the range AA21:AA24. To the right of this table, in cell AE20, the formula **=Norm(AA21;AA22;AA23;AA24)** is entered. Below the parameter table, there is a 'Fit Parameters' section with a 'Load FIT' button.

	AA	AB	AC	AD	AE
P7	0,700	0,300	284,150		
P8	0,800	0,200	283,750		
P9	0,900	0,100	283,550		
P10					

Fit Parameters	
A ₁₂	100,000
A ₂₁	100,000
Alpha _{ij}	0,000
k _{ij}	0,000
Model	UNIQUAC

Formula in AE20: **=Norm(AA21;AA22;AA23;AA24)**

Buttons: Load FIT

- d. Com o auxílio da ferramenta Solver, minimizar a célula **AE20**, variando as células **AA21**, **AA22**, **AA23** e **AA24**.

Figura A-22. Solver Excel.

The screenshot shows the 'Solver Parameters' dialog box. The 'Set Objective' field is set to **\$AE\$20**. The 'To' section has **Min** selected. The 'By Changing Variable Cells' field is set to **\$AA\$21:\$AA\$24**. The 'Subject to the Constraints' section is empty. The 'Make Unconstrained Variables Non-Negative' checkbox is unchecked. The 'Select a Solving Method' dropdown is set to **GRG Nonlinear**. The 'Solving Method' section provides instructions for selecting the engine. The 'Solve' button is highlighted.

Após clicar em *Solve* e o programa convergir, clicar em ok na janela o solver abre e verificar os valores dos parâmetros.

Figura A-23. Resultados Solver (Exemplo 3).

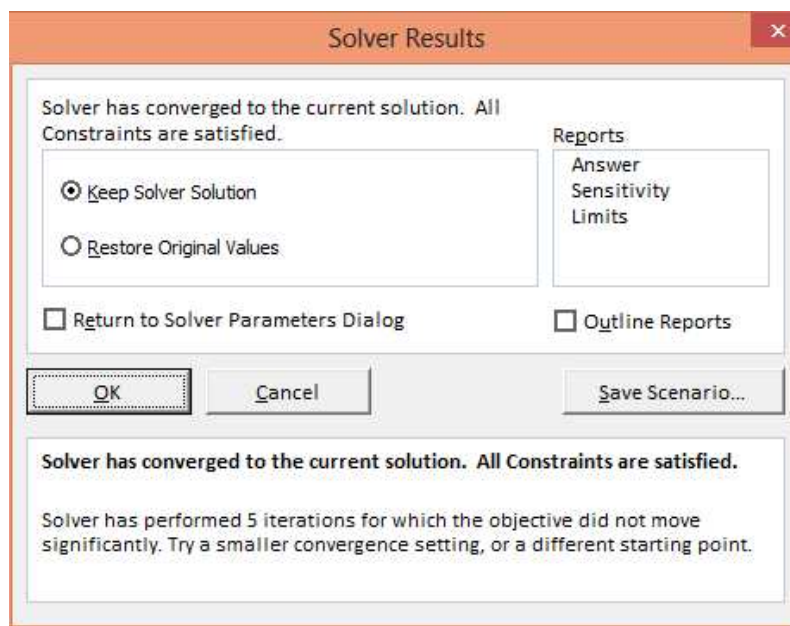


Figura A-24. Parâmetros ajustados (Exemplo 3).

	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG	AH	AI
13							P5	0,500	0,500	284,650						
14							P6	0,600	0,400	284,450						
15							P7	0,700	0,300	284,150						
16							P8	0,800	0,200	283,750						
17							P9	0,900	0,100	283,550						
18							P10									
19																
20																
21																
22																
23																
24																
25																

Fit Parameters	
A ₁₂	-146,534
A ₂₁	210,091
Alpha _{ij}	0,000
k _{ij}	0,000
Model	UNIQUAC

Norm	7,555E-04
------	-----------

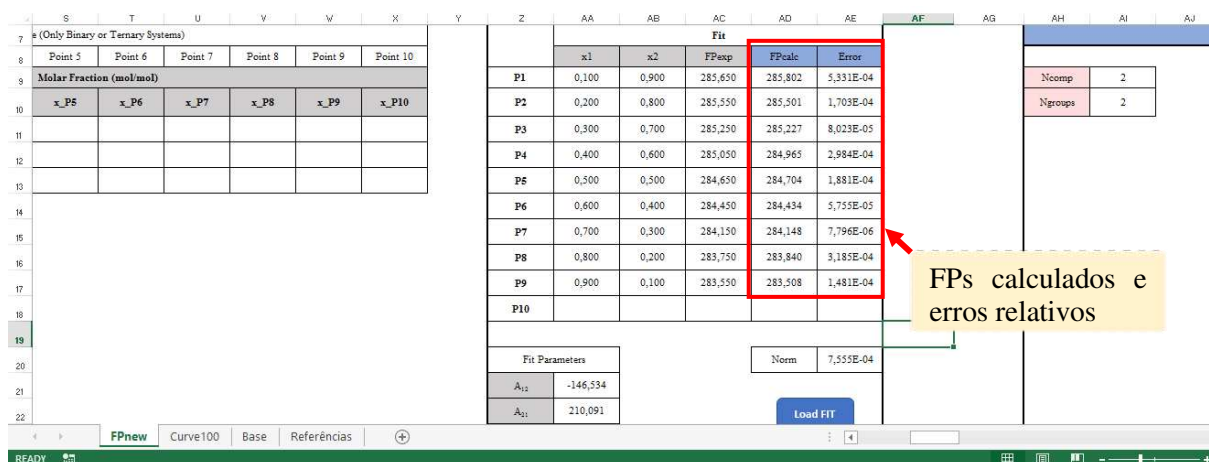
Load FIT

Parâmetros ajustados

Os parâmetros de interação encontrados estão na unidade Kelvin. Para convertê-los para J/mol, basta multiplicá-los pela constante dos gases ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$).

- e. Clicar no botão *load fit* para exibição dos valores de FP calculados com os parâmetros ajustados para cada ponto e os erros relativos encontrados para cada ponto.

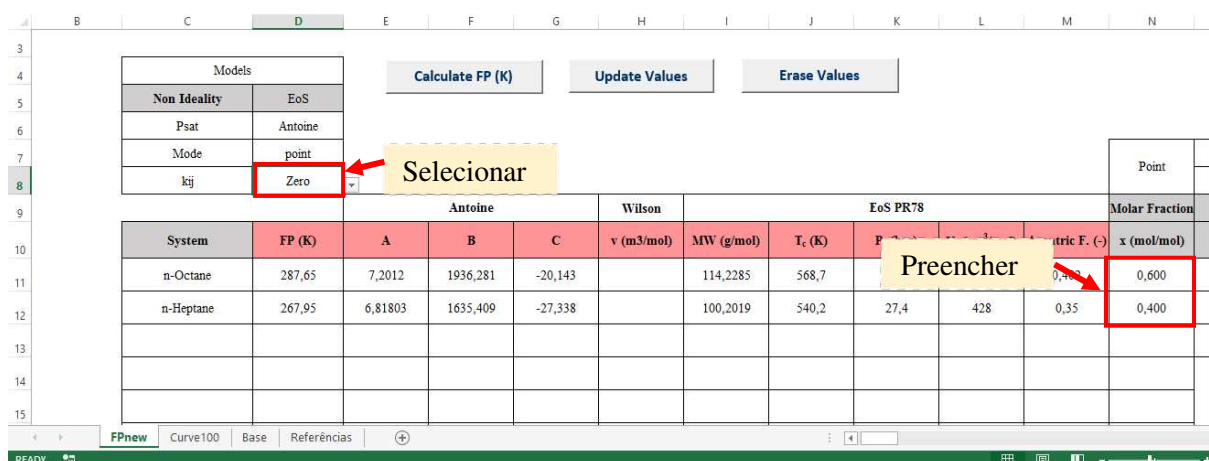
Figura A-25. FPs calculados e erros relativos a partir do ajuste (Exemplo 3).



Exemplo 4: Cálculo do FP do sistema octano + heptano pela abordagem phi-phi com k_{ij} igual a zero na composição molar $x_{\text{octano}} = 0,6$ e $x_{\text{heptano}} = 0,4$.

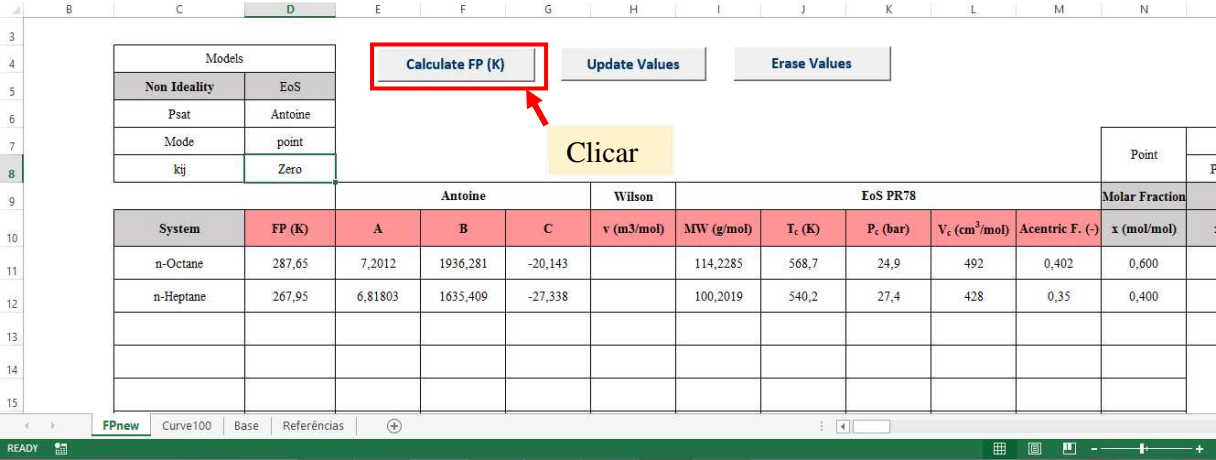
- Seguir os passos de a até e do exemplo 1, porém selecionando a opção EoS em vez de UNIFAC.
- Selecionar a opção zero para k_{ij} e preencher a composição:

Figura A-26. Seleção da opção de cálculo do k_{ij} e preenchimento da composição (Exemplo 4).



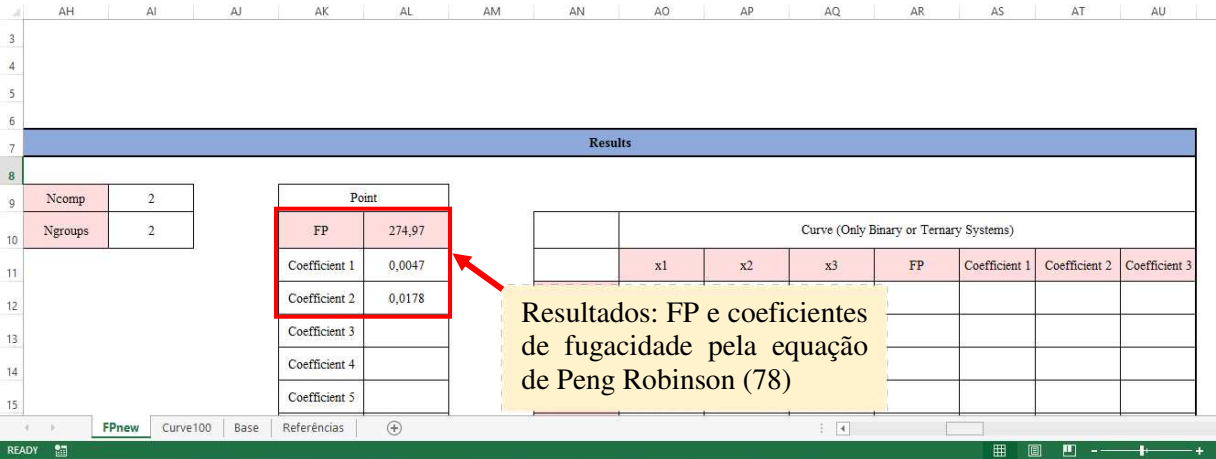
c. Clicar no botão *Calculate FP (K)*:

Figura A-27. Cálculo do FP (Exemplo 4).



d. Checar o resultado:

Figura A-28. Exibição dos resultados (Exemplo 4).



APÊNDICE B: Substâncias disponíveis na base de dados do *FLAMMA*.

Tabela A-2. Componentes disponíveis na base de dados do *FLAMMA*.

CAS	Referência	Substância
71-36-3	Dado não publicado do LEF	1-butanol
112-41-4	Liaw e Tsai (2014)	1-dodeceno
540-84-1	Liaw e Tsai (2014)	2,2,4-trimetil pentano
78-92-2	Liaw, Gerbaud e Li (2011)	2-butanol
78-93-3	Catoire e Naudet (2004)	2-butanona
67-64-1	Liaw, Gerbaud e Li (2011)	acetona
98-86-2	Liaw, Gerbaud e Li (2011)	acetofenona
493-01-6	Liaw e Tsai (2014)	cis-decalina
108-93-0	Liaw, Gerbaud e Li (2011)	ciclohexanol
108-94-1	Liaw, Gerbaud e Li (2011)	ciclohexanona
108-91-8	Liaw, Gerbaud e Li (2011)	ciclohexilamina
616-38-6	Xing et al. (2009)	dimetil carbonato (dmc)
5989-27-5	Dado não publicado do LEF	d-limoneno
64-17-5	Carareto et al. (2012)	etanol
123-66-0	Dado não publicado do LEF	caproato de etila
110-38-3	Dado não publicado do LEF	decanoato de etila
106-33-2	Dado não publicado do LEF	laurato de etila
544-35-4	Dado não publicado do LEF	linoleato de etila
124-06-1	Dado não publicado do LEF	miristato de etila
106-32-1	Dado não publicado do LEF	octanoato de etila
111-62-6	Dado não publicado do LEF	oleato de etila
628-97-7	Dado não publicado do LEF	palmitato de etila
112-63-0	Calculado de Catoire et al. (2004)	linoleato de metila
111-61-5	Dado não publicado do LEF	estearato de etila
100-41-4	Hristova (2013)	etil-benzeno
123-92-2	Liaw, Gerbaud e Li (2011)	acetato de isomila
123-51-3	Liaw, Gerbaud e Li (2011)	álcool isoamílico
67-63-0	Liaw e Chiu (2006)	isopropanol
67-56-1	Liaw et al. (2002)	metanol
79.20-9	Liaw et al. (2002)	acetato de metila
96-33-3	Liaw, Gerbaud e Li (2011)	acrilato de metila
110-42-9	Dias et al. (2019)	decanoato de metila
78-93-3	Gmehling e Rasmussen (1982)	metil etil cetona
112-61-8	Dias et al. (2019)	estearato de metila
111-82-0	Dias et al. (2019)	laurato de metila
124-10-7	Dias et al. (2019)	miristato de metila
111-11-5	Dias et al. (2019)	octanoato de metila
112-62-9	Dias et al. (2019)	oleato de metila
112-39-0	Dias et al. (2019)	palmitato de metila
108-38-3	Hristova (2013)	m-xileno

CAS	Referência	Substância
124-18-5	Liaw e Tsai (2014)	n-decano
112-30-1	Dado não publicado do LEF	1-decanol
112-40-30	Dado não publicado do LEF	n-dodecano
112-53-8	Dado não publicado do LEF	1-dodecanol
142-82-5	Liaw et al. (2002)	n-heptano
544-76-3	Dado não publicado do LEF	n-hexadecano
111-27-3	Dado não publicado do LEF	1-hexanol
111-84-2	Liaw e Tsai (2014)	n-nonano
111-65-9	Liaw et al. (2002)	n-octano
111-87-5	Dado não publicado do LEF	1-octanol
71-41-0	Dado não publicado do LEF	1-pentanol
71-23-8	Dado não publicado do LEF	n-propanol
79-09-4	Kim e Lee (2010)	n-ácido propiônico
629-59-4	Liaw e Tsai (2014)	n-tetradecano
1120-21-4	Li et al. (2014)	n-undecano
95-47-6	Hristova (2013)	o-xileno
108-95-2	Liaw, Gerbaud e Li (2011)	fenol
108-88-3	Luning Prak et al. (2014)	tolueno
493-02-7	Li et al. (2014)	trans-decalina
26845-38-5	Xing et al. (2009)	tríciclo decano (jp-10)

APÊNDICE C: Constantes de Antoine disponíveis no *FLAMMA*.

Tabela A-3. Constantes de Antoine disponíveis no *FLAMMA*. (Pressão em kPa e T em K) $\log P = A - B/(T + C)$

CAS	Referência	A	B	C
71-36-3	Kemme and Kreps (1969) apud NIST ¹	6,55	1351,56	-93,34
112-41-4	Shachan et al. apud Liaw e Tsai (2014)	6,10	1619,86	-90,88
540-84-1	Prausnitz apud Liaw e Tsai (2014)	5,94	1257,85	-52,38
78-92-2	Boublik et al. apud Liaw, Gerbaud e Li (2011)	6,33	1157,36	-104,83
78-93-3	Nickerson et al. (1961) apud NIST ²	5,99	1150,21	-63,90
67-64-1	Prausnitz apud Liaw, Gerbaud e Li (2011)	6,22	1197,01	-45,09
98-86-2	Dechema apud Liaw, Gerbaud e Li (2011)	6,58	1950,50	-49,12
493-01-6	Camin and Rossini (1955) apud NIST ³	6,00	1594,69	-69,73
108-93-0	Dechema apud Liaw, Gerbaud e Li (2011)	7,48	2258,56	-21,38
108-94-1	Dechema apud Liaw, Gerbaud e Li (2011)	6,60	1832,20	-28,80
108-91-8	Dechema apud Liaw, Gerbaud e Li (2011)	5,81	1229,42	-84,20
616-38-6	Xing et al. (2009)	5,08	937,57	153,53
64-17-5	Kretschmer and Wiebe (1949) apud NIST ⁴	7,37	1670,41	-40,19
123-66-0	Benziane et al. (2011)	6,11	1476,00	-80,95
110-38-3	Benziane et al. (2011)	6,85	2169,00	-67,45
106-33-2	Chabane et al. (2017)	7,74	2894,00	-36,95
544-35-4	Silva et al. (2011)	8,05	2969,27	-111,81
124-06-1	Benziane et al. (2011)	7,15	2571,00	-75,55
106-32-1	Chabane et al. (2017)	6,39	1766,00	-77,75
111-62-6	Silva et al. (2011)	5,21	1183,11	-252,24
628-97-7	Tang et al. (2013)	6,31	2104,39	-124,65
112-63-0	Althouse and Triebold (1944) apud NIST ⁵	5,83	2067,00	-116,87
111-61-5	Silva et al. (2011)	5,68	1276,84	-261,61
100-41-4	Williamham et al. (1945) apud NIST ⁶	6,07	1419,32	-60,54
111-76-2	Dykyj Seprakova et al. (1957) apud NIST ⁷	6,26	1511,41	-88,82
123-92-2	Dechema apud Liaw, Gerbaud e Li (2011)	6,32	1473,28	-52,20
123-51-3	Dechema apud Liaw, Gerbaud e Li (2011)	6,08	1128,19	-126,68
67-63-0	Biddiscombe et al. (1963) apud NIST ⁸	6,86	1357,43	-75,81
67-56-1	Ambrose and Sprake (1965) apud NIST ⁹	7,20	1581,34	-33,50
79-20-9	Polák and Mertl (1965) apud NIST ¹⁰	6,20	1164,43	-52,69
96-33-3	Prausnitz apud Liaw, Gerbaud e Li (2011)	6,12	1211,00	-59,15
110-42-9	Sahraoui et al. (2016)	6,93	2138,00	-65,30
78-93-3	Nickerson et al. (1961) apud NIST ¹¹	5,99	1150,21	-63,90
112-61-8	Rose and Schrodtt (1964) apud NIST ¹²	7,88	3249,47	-59,66
111-82-0	Sahraoui et al. (2016)	7,21	2451,00	-61,50
124-10-7	Sahraoui et al. (2016)	8,35	3355,00	-25,20
111-11-5	Sahraoui et al. (2016)	6,55	1816,00	-65,90
112-62-9	Rose and Schrodtt (1964) apud NIST ¹³	7,23	2723,18	-91,82
112-39-0	Sahraoui et al. (2016)	10,84	5774,00	83,50
108-38-3	Williamham et al. (1945) apud NIST ¹⁴	6,14	1463,22	-57,99

Tabela A-3. Continuação.

CAS	Referência	A	B	C
124-18-5	Dechema apud Liaw e Tsai (2014)	9,44	1843,12	-42,93
112-30-1	Kemme and Kreps (1969) apud NIST ¹⁵	5,52	1180,31	-168,83
112-40-3	Williamham et al. (1945) apud NIST ¹⁶	6,11	1625,93	-92,84
112-53-8	Kemme and Kreps (1969) apud NIST ¹⁷	5,81	1454,64	-155,92
142-82-5	Carruth and Kobayashi (1973) apud NIST ¹⁸	6,82	1635,41	-27,34
544-76-3	Camin et al. (1954) apud NIST ¹⁹	6,17	1845,67	-117,05
111-27-3	Kemme and Kreps (1969) apud NIST ²⁰	6,41	1422,03	-107,71
111-84-2	Carruth and Kobayashi (1973) apud NIST ²¹	5,82	1492,93	-55,90
111-65-9	Carruth and Kobayashi (1973) apud NIST ²²	7,20	1936,28	-20,14
111-87-5	Kemme and Kreps (1969) apud NIST ²³	5,75	1196,64	-149,04
71-41-0	Kemme and Kreps (1969) apud NIST ²⁴	6,68	1492,55	-91,62
71-23-8	Kemme and Kreps (1969) apud NIST ²⁵	7,31	1690,86	-51,80
79-09-4	Dreisbach and Shrader apud NIST ²⁶	6,75	1679,87	-59,83
629-59-4	Prausnitz apud Liaw e Tsai (2014)	6,14	1740,88	-105,43
1120-21-4	Camin and Rossini (1955) apud NIST ²⁷	6,10	1572,48	85,13
95-47-6	Williamham et al. (1945) apud NIST ²⁸	6,13	1478,24	-59,08
108-95-2	Prausnitz apud Liaw, Gerbaud e Li (2011)	6,27	1523,42	-97,75
108-88-3	Williamham et al. (1945) apud NIST ²⁹	6,08	1343,94	-53,77
493-02-7	Camin and Rossini (1955) apud NIST ³⁰	5,99	1572,90	-65,95
26845-38-5	Xing et al. (2009)	5,67	967,02	98,95

1: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C71363&Mask=4#Thermo-Phase>

2: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C78933&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

3: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C493016&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

4: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64175&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

5: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C112630&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

6: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C100414&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

7: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C111762&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

8: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67630&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

9: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67561&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

10: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C79209&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

11: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C78933&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

12: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C112618&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

13: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C112629&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

14: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108383&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

15: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C112301&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

16: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C112403&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

17: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C112538&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

18: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C142825&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

19: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C142825&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

20: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C544763&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

21: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C111842&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

22: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C111659&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

23: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C111875&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

24: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C71410&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

25: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C71238&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

26: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C79094&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

27: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1120214&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

28: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C95476&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

29: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108883&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

30: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C493027&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

Acesso em 18/05/2020.

Os parâmetros expostos foram convertidos para kPa, K e log₁₀.