

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

*Modelo de contribuições de grupos aplicado a
reações para a formação do biodiesel*

Dissertação de Mestrado

Amanda Cristina de Oliveira

SÃO CARLOS - SP

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

*Modelo de contribuições de grupos aplicado a reações para a
formação do biodiesel*

Amanda Cristina de Oliveira

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos.

SÃO CARLOS - SP

2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

O48mc

Oliveira, Amanda Cristina de.

Modelo de contribuições de grupos aplicado a reações
para a formação do biodiesel / Amanda Cristina de Oliveira.
-- São Carlos : UFSCar, 2010.
106 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2010.

1. Engenharia química. 2. Biodiesel. 3. Equilíbrio químico.
4. Termodinâmica. 5. Esterificação. I. Título.

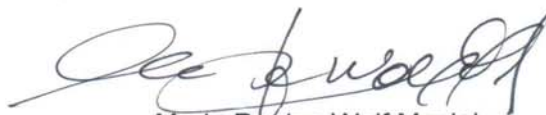
CDD: 660 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
AMANDA CRISTINA DE OLIVEIRA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 23 DE FEVEREIRO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



Dilson Cardoso
Orientador, UFSCar



Maria Regina Wolf Maciel
UNICAMP



José Carlos Gubulin
UFSCar



Luiz Fernando de Moura
UFSCar

Dedico este trabalho aos meus pais: **Elio Cândido de Oliveira e Islene Aparecida de Oliveira**, que com cumplicidade e amor sempre me deram suporte em todos os momentos de minha vida.

Muito Obrigada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por mais esta conquista. Aos meus pais, pelo amor e apoio constante. Aos meus irmãos Wyner, Alessandra e Aretha pelo incentivo e amizade. Quero dividir com vocês, os méritos desta conquista.

Aos professores Dilson Cardoso e Luiz Fernando de Moura, pela extraordinária orientação nesta trajetória do meu aprendizado.

Ao professor Moilton Ribeiro Franco Júnior da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) pelas sugestões e correções durante a qualificação de mestrado. E também pelo apoio e amizade desde a graduação.

Aos professores Maria Regina Wolf Maciel e José Carlos Gubulin pelas contribuições para a finalização deste trabalho.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela concessão da bolsa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, pela oportunidade concedida.

“Todas as coisas cooperam para o bem daqueles que amam a Deus”

Romanos 8:28

SUMÁRIO

BREVE CURRÍCULO DA AUTORA.....	I
PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA DISSERTAÇÃO	II
NOMENCLATURA	III
RESUMO.....	VII
ABSTRACT	VIII
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1-O BIODIESEL	4
2.2 – ASPECTOS TEÓRICOS	8
2.2.1 – <i>Relações entre propriedades termodinâmicas</i>	8
2.2.1.1– <i>Dependência da entropia e entalpia com a temperatura e pressão</i>	9
2.2.2 – <i>Potencial químico</i>	11
2.2.3 - <i>Equilíbrio de fases</i>	13
2.2.4 – <i>Fugacidade e coeficiente de fugacidade</i>	15
2.2.5 – <i>Atividade e coeficiente de atividade</i>	16
2.2.6 – <i>Equilíbrio líquido-vapor</i>	18
2.2.7 – <i>Função de Gibbs em excesso</i>	19
2.2.8 - <i>Equilíbrio químico</i>	21
2.2.8.1- <i>Grau de avanço e conversão de equilíbrio do ácido carboxílico em reações de esterificação</i>	21
2.2.8.2- <i>Constante de equilíbrio</i>	23
2.2.9 – <i>Métodos de contribuições de grupos</i>	25
2.2.9.1- <i>Métodos preditivos do equilíbrio físico</i>	25
2.2.9.1.1 – <i>UNIFAC - original</i>	26
2.2.9.1.2 - <i>Diversas formas do UNIFAC</i>	29
2.2.9.2 - <i>Métodos preditivos do equilíbrio químico</i>	31

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA	37
3.1- GRUPOS MOLECULARES	37
3.2- MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÕES DE GRUPOS	39
3.2.1- Entalpias de formação de líquidos.....	39
3.2.1.2 – Metodologia de análise dos grupos.....	41
3.2.2-Entropias absolutas de líquidos	42
3.2.3-Energia de Gibbs.....	46
3.3 - AFERIÇÕES DOS RESULTADOS (EQUILÍBRIO QUÍMICO)	47
3.3.1 – Estimativa das frações molares no equilíbrio	47
3.3.2 - Validação da metodologia para estimar as composições de equilíbrio	48
3.3.3- Simulações de reações de esterificação de ácidos graxos.....	48
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1 - ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE LÍQUIDOS POR CONTRIBUIÇÕES DE GRUPOS	51
4.1.1 – Análise das contribuições de entalpia dos grupos (-CH ₂ -) e (-CH ₃)	52
4.1.2 – Análise das contribuições de entalpias do grupo (> CH-).....	55
4.1.3 - Análise das contribuições de entalpias dos grupos (H ₂ C=CH-) E (-HC=CH-).....	56
4.1.4 – Análise das contribuições de entalpia do grupo (-COO-).....	57
4.1.5 – Análise das contribuições de entalpia do grupo (HCOO-).....	57
4.1.6 – Análise das contribuições de entalpia do grupo (-COOH).....	58
4.1.7 – Análise das contribuições de entalpia do grupo (HCOOH).....	59
4.1.8 – Análise das contribuições de entalpia dos grupos (-OH) e (>CHOH).....	59
4.1.9 – Análise da contribuição de entalpia da água (HOH).....	60
4.1.10 – Equação geral para estimar entalpias de formação padrão de líquidos. 61	
4.2 – ESTIMATIVAS DE ENTROPIAS ABSOLUTAS DAS FASES, GASOSA E LÍQUIDA	64
4.2.1 - Equação para cálculo de entropias absolutas da fase gasosa	65
4.2.2 - Equação para cálculo de entropias absolutas da fase líquida	67
4.3 – ENTROPIAS ABSOLUTAS DE LÍQUIDOS POR CONTRIBUIÇÕES DE GRUPOS	72
4.3.2 - Análise das contribuições de entropias dos grupos (-COO-) e (HCOO-)..	73
4.3.3 - Análise das contribuições de entropias dos grupos (-COOH), (HCOOH). 75	

4.3.4 - Análise das contribuições de entropias dos grupos (-OH) e (>CHOH).....	76
4.3.5 - Análise das contribuições de entropias dos grupos (-H ₂ C=CH-) e (-HC = CH-).....	77
4.3.6 - Análise da contribuição de entropia do grupo (>CH-).....	78
4.3.7 Análise da contribuição de entropia da água (HOH).....	79
4.3.8 – Equação geral para estimar entropias absolutas no estado padrão de líquidos.....	79
4.4 - ESTIMATIVAS DAS FRAÇÕES MOLARES DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO.....	82
4.5 - SIMULAÇÕES DE REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO.....	87
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	91
5.1 – CONCLUSÕES.....	91
5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94
LISTA DE FIGURAS.....	102
LISTA DE TABELAS.....	104
<i>APÊNDICE.....</i>	<i>105</i>

BREVE CURRÍCULO DA AUTORA

Obteve graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU) em 2007. Em 2008 iniciou o mestrado em Engenharia Química na Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR) com financiamento do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

Durante a iniciação científica atuou com bolsa FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) e PIBEG (Programa Institucional de Bolsas do Ensino de Graduação) nos seguintes temas: Termodinâmica, Equilíbrio líquido-líquido e análise de sistemas PVT (pressão-volume-temperatura).

Os temas relacionados ao mestrado foram: biodiesel, equilíbrio químico, termodinâmica e catálise.

PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA DISSERTAÇÃO

- OLIVEIRA, A. C.; MOURA, L. F.; CARDOSO, D. Simulação da esterificação do ácido oléico com etanol e análise dos efeitos da atividade do catalisador. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE: 5º congresso de Catálise do MERCOSUL. n. 15, 2009, Búzios-RJ. Anais do Congresso, p. 1- 6.

- OLIVEIRA, A. C.; MOURA, L. F.; CARDOSO, D. Comparação termodinâmica entre a esterificação de ácidos graxos saturados e insaturados com diferentes alcoóis. CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL. n. 3, 2009, Brasília-DF. Resumos (Apresentação: pôster).

- Artigos a serem submetidos:
 - MOURA, L. F.; OLIVEIRA, A. C.; CARDOSO, D. A group contribution method to estimate reaction equilibrium compositions in biodiesel production. Previsto para enviar à revista **Fuel**.

 - OLIVEIRA, A. C.; MOURA, L. F.; CARDOSO, D. Método estendido de Joback para estimativa de entalpia de formação e entropia absoluta de ésteres, ácidos graxos e alcoóis na fase líquida. Previsto para enviar à revista **Fluid Phase Equilibria**.

 - OLIVEIRA, A. C.; MOURA, L. F.; CARDOSO, D. Método termodinâmico para estimativa das composições molares no equilíbrio dos componentes das reações de Esterificação. Previsto para enviar à revista **Fuel**.

NOMENCLATURA

A	Energia de Helmholtz [kJ/mol]
a_i	Atividade da espécie i pura
\hat{a}_i	Atividade da espécie i em solução
C_P	Capacidade calorífica molar ou específica a pressão constante [J/(mol.K)]
$C_{P,i}^0$	Capacidade calorífica da espécie i no estado padrão a pressão constante [J/(mol.K)]
$\overline{C_P}$	Capacidade calorífica média a pressão constante [J/(mol.K)]
$\overline{\Delta C_{P,g,l}}$	Diferença entre Capacidade calorífica média da fase gasosa e líquida [J/(mol.K)]
f_i	Fugacidade da espécie i pura [atm]
f_i^0	Fugacidade da espécie i no estado padrão [atm]
\hat{f}_i	Fugacidade da espécie i em solução [atm]
G	Energia de Gibbs molar ou específica [kJ/mol]
G_i^0	Energia de Gibbs da espécie i no estado padrão [kJ/mol]
G_i^{gi}	Energia de Gibbs da espécie i no estado gás ideal [kJ/mol]
\bar{G}_i	Energia de Gibbs parcial da espécie i em solução [kJ/mol]
ΔG	Energia de Gibbs de mistura [kJ/mol]
ΔG_r^0	Energia de Gibbs de reação padrão [kJ/mol]
ΔG_f^0	Energia de Gibbs de formação padrão [kJ/mol]
H	Entalpia molar ou específica [kJ/mol]
H_i^0	Entalpia da espécie i no estado padrão [kJ/mol]
ΔH	Entalpia de mistura [kJ/mol]
ΔH_r^0	Entalpia de reação padrão [kJ/mol]
ΔH_f^0	Entalpia de formação padrão [kJ/mol]

k'	Constante para estimativa de entropia absoluta da fase líquida [K^{-1}]
K	Constante de equilíbrio
K^0	Constante de equilíbrio de referência
M	Indica uma propriedade termodinâmica
\bar{M}_i	Propriedade parcial da espécie i em solução
N	Número de espécies químicas
n	Número de moles [mols]
n_i	Número de moles da espécie i [mols]
P	Pressão absoluta [atm]
P_i^{sat}	Pressão de vapor na saturação da espécie i [atm]
Q_k	Parâmetro relacionado com a área superficial do grupo k
Q_m	Parâmetro relacionado com a área superficial do grupo m
q_i	Parâmetro de área superficial para o componente i
R	Constante universal dos gases [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
R_k	Parâmetro de grupo volumétrico
r_i	Parâmetro de volume para o componente i
S	Entropia molar ou específica [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
ΔS	Entropia de mistura [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
ΔS^0	Entropia de reação [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
ΔS_f^0	Entropia de formação padrão [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
T	Temperatura absoluta em kelvins [K]
T^0	Temperatura de referência ou no estado padrão [K]
t	Tempo de reação [h]
U	Energia interna molar [kJ/mol]
u_{mn}	Parâmetro de interação entre os grupos m e n . [K]
V	Volume molar [cm^3/mol]
x_i	Fração molar da espécie i na fase líquida

X_n	Fração molar do grupo n na mistura
X_m	Fração molar do grupo m na mistura
X_{eq}	Conversão de equilíbrio
y_i	Fração molar da espécie i na fase vapor
z	Número de coordenação

Sobrescrito

c	Indica parte combinatorial
l	Indica fase líquida
E	Indica propriedade termodinâmica em excesso
R	Indica propriedade termodinâmica residual
r	Indica parte residual;
sat	Indica estado de saturação
∞	Indica diluição infinita
v	Indica fase vapor;
t	Indica um valor total de uma determinada propriedade termodinâmica

Subscrito

AC	Indica ácido carboxílico
f	Formação;
k	Grupo ou número k;
l	Indica fase líquida
g	Indica fase gasosa
vap	Indica estado físico de vaporização
t	Indica valor total

Letras Gregas

γ_i	Coeficiente de atividade da espécie i na solução
μ_i	Potencial químico da espécie i
μ_{JT}	Coeficiente de Joule-Thomson
ν_i	Coeficiente estequiométrico
$\nu_k^{(i)}$	Número de grupos do tipo k na molécula i
ϕ	Coeficiente de fugacidade
Ψ	Parâmetro de interação energética entre grupos químicos
φ	Fração volumétrica em termos do parâmetro de volume r_i
α, β	Como sobrescritos, identificam fases
δ	Constante de integração
ε	Grau de avanço da reação
θ_i	Fração de área superficial do componente i em termos de q_i
θ_m	Fração de área superficial do grupo m
Γ_k	Coeficiente de atividade da parte residual do grupo k
$\Gamma_k^{(i)}$	Coeficiente de atividade de uma solução com moléculas do tipo i

Sinais

°	Como sobrescrito, indica o estado padrão
-	A barra sobreposta indica uma propriedade parcial
^	O acento circunflexo indica uma propriedade em solução
Δ	Operador diferença

RESUMO

Os interesses na produção de biocombustíveis aumentaram muito nos últimos anos devido, principalmente, aos menores danos causados ao meio ambiente em comparação aos combustíveis convencionais derivados de petróleo. Nesse sentido, o biodiesel tem sido estudado por pesquisadores em todo o mundo. As principais rotas de produção deste biocombustível são as reações de esterificação de ácidos graxos e transesterificação de triacilglicerídeos. Os reagentes mais comumente utilizados são os alcoóis de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol e butanol. No Brasil, o estudo dessas reações por via etanólica tem sido enfatizado, uma vez que o país é o segundo maior produtor mundial de álcool etílico. Portanto, pesquisas relacionadas à produção de biodiesel são importantes. Neste trabalho, desenvolveu-se um método de contribuições de grupos para estimar entalpias de formação e entropias absolutas, ambas no estado padrão e em fase líquida. Tal método teve como objetivo a estimativa destas duas propriedades termodinâmicas para as espécies químicas envolvidas nas reações de formação do biodiesel. Com estas estimativas e a utilização do método UNIFAC-original, foi possível prever o equilíbrio químico de reações de esterificação. A estimativa das propriedades pelo método de contribuições de grupos foi testada para 59 compostos químicos, no caso da entalpia de formação e para 15 no caso da entropia absoluta. Os resultados foram comparados com dados da literatura, sendo que as médias dos desvios relativos encontrados para a entalpia e entropia apresentaram valores de -0,3 % e 0,4 %, respectivamente. O método se mostrou preciso para estimativa de triacilglicerídeos, como a trioleína e triacetato de glicerila. Com isso, as frações molares no equilíbrio de reações de esterificação foram estimadas e comparadas com dados experimentais. Sendo que, a média aritmética dos desvios relativos foi de -2,32 %. Com tais resultados, foram possíveis as simulações de reações de esterificação de ácidos graxos saturados e insaturados. Além disso, durante o desenvolvimento do método de contribuições de grupos, equações foram deduzidas e utilizadas para suprir as lacunas da literatura em relação às entropias absolutas da fase líquida e gasosa.

Palavras-chaves: biodiesel, contribuições de grupos, equilíbrio químico, termodinâmica, esterificação.

ABSTRACT

The interest in biofuels has increased substantially in recent years due, mainly, to reduced damage to the environment compared to conventional fuels derived from petroleum. Accordingly, biodiesel has been studied by researchers around the world. The main routes of production of biodiesel are the reactions of esterification of fatty acids and transesterification of triacylglycerides. The reagents most commonly used are the short-chain alcohols such as methanol, ethanol, propanol and butanol. In Brazil, the study of those reactions by ethanol has been emphasized, since the country is the second largest producer of ethanol. Therefore, researches related to biodiesel production are important. This study has developed a method of group contribution to estimate enthalpies of formation and absolute entropies, both at standard state and liquid phase. This method has aimed to estimate those two thermodynamic properties for chemical species involved in the reactions of biodiesel formation. With those estimates and the use of the UNIFAC method, it was possible to predict the chemical equilibrium of esterification reactions. The estimate of the properties by the method of contribution group was tested for 59 chemical species, in the case of enthalpy of formation and to 15 for the absolute entropy. The results were compared with literature data and the relative deviations found for the enthalpy and entropy showed values of - 0.3 % and 0.4 % respectively. The method was accurate to estimate triacylglycerides, such as triolein and glyceryl triacetate. Thus, the molar fractions in the equilibrium of esterification reactions were estimated and compared with experimental data, with arithmetic mean of the relative deviations of -2.32 %. With those results, the simulations of reactions of esterification of saturated and unsaturated fatty acids were possible. Moreover, during the development of the method of group contribution, equations were derived and used to correct the shortcomings of the literature concerning with absolute entropies of gases and liquids.

Keywords: biodiesel, group contribution, chemical equilibrium, thermodynamics, esterification.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As questões ambientais têm se tornando cada vez mais importantes para a sociedade, em função da maior percepção de que o desenvolvimento acelerado tem agravado cada vez mais os problemas de poluição. Nesse sentido, a utilização de biocombustíveis, como meio complementar aos combustíveis derivados do petróleo, pode contribuir para minimizar esses problemas. Sendo assim, o biodiesel tem atraído a atenção de muitos pesquisadores por ser considerado o biocombustível do futuro.

O biodiesel, composto de ésteres de ácidos graxos, é um combustível alternativo obtido a partir de fontes biológicas renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. Em relação ao diesel proveniente do petróleo, o biodiesel é um combustível ambientalmente limpo, pois reduz as emissões de poluentes atmosféricos e material particulado, além de ser biodegradável e atóxico. Por apresentar propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel do petróleo, o biodiesel pode ser usado diretamente nos motores sem maiores modificações mecânicas ou gastos em manutenção (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma série de plantas oleaginosas, como soja, girassol, canola, colza, mamona, amendoim, dendê e algodão. A forma mais utilizada de obtenção do biodiesel é a transesterificação dos triacilglicerídeos, presentes nos óleos vegetais, com um álcool, formando ésteres, que constituem o combustível, e glicerol (MONTEIRO et al., 2005).

A esterificação de ácidos graxos pode também ser utilizada para a obtenção do biodiesel. Nesse sentido, muitos trabalhos experimentais e de simulação de reações de esterificação têm sido reportados na literatura (CHEN, 2001; CAMPANELLA, 2003; SHARMA, 2008; SIVASAMY, 2009).

Com relação aos reagentes utilizados, o processo ocorre preferencialmente com alcoóis de baixa massa molecular, como por exemplo, metanol, etanol, propanol e butanol (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005), mas os mais utilizados são o metanol e etanol (MAA; HANNA, 1999). Devido às facilidades cinéticas que proporciona à

reação, internacionalmente o metanol é o preferido (LIMA; SILVA, R.; SILVA, C., 2007). Entretanto, o Brasil é o segundo maior produtor de álcool etílico, oriundo da biomassa no mundo, e este é um fator que estimula os estudos de seu uso em substituição ao metanol (LIMA; SILVA, R.; SILVA, C., 2007). Normalmente o álcool é utilizado em excesso a fim de deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento em éster (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

As reações podem ser catalisadas por bases (NaOH, KOH, carbonatos ou alcóxidos), ácidos (HCl, H₂SO₄ e ácidos sulfônicos) ou enzimas (lipases). A catálise básica homogênea é a mais empregada comercialmente (MONTEIRO et al., 2005).

No que se refere às estimativas do equilíbrio químico das reações aplicadas à produção do biodiesel, elas são limitadas pelo fato de que a literatura (LIDE, 1994; LINSTROM, 2008-2009; PERRY, 1997; YAWS, 1999) é pobre em dados termodinâmicos tabelados, para o cálculo da energia de Gibbs de formação para ácidos graxos e ésteres, principalmente na fase líquida. Métodos de contribuições de grupos, como os de Joback, Benson, Yoneda e outros, têm sido de grande valia para a predição de propriedades termodinâmicas confiáveis, tais como entalpias de formação, entropias absolutas e energias de Gibbs no estado padrão. No entanto, a aplicação desses métodos é limitada à fase gasosa e ideal (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1988).

Então, devido à escassez de dados termodinâmicos para a fase líquida e à importância do biodiesel, neste trabalho, desenvolveu-se um método de contribuições de grupos para a fase líquida, visando, com isto, a estimativa da entalpia de formação e da entropia absoluta padrão para ésteres, ácidos carboxílicos e alcoóis que fazem parte das reações de esterificação e transesterificação para a produção do biodiesel.

Com isso, as frações molares no equilíbrio dos componentes de reações de esterificação com diferentes ácidos carboxílicos e alcoóis foram estimadas e comparadas com dados experimentais.

Com essas estimativas, foi possível também, simular reações de esterificação para analisar a influência de parâmetros reacionais e o efeito que o tipo de reagente utilizado provoca na conversão de equilíbrio dos ácidos graxos.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para atingir o objetivo deste trabalho, que é o de estimar as composições de equilíbrio das reações de esterificação de ácidos graxos, foi feito um levantamento bibliográfico a respeito do estado da arte da pesquisa relacionado a essa área.

2.1-O BIODIESEL

A demanda por energia vem aumentando e o biodiesel vem se tornando uma opção complementar aos combustíveis fósseis.

Metade das fontes de energia utilizadas atualmente provém de matéria-prima não renovável, como petróleo e gás natural. (KNOTHE et al., 2006). O óleo diesel é o combustível que apresenta maior demanda mundial, sendo utilizado em vários setores da sociedade, principalmente no transporte doméstico e industrial (HELWANI et al., 2009). Além das restrições econômicas relacionadas à ampla utilização deste combustível, diversos problemas ambientais, como chuva ácida e efeito estufa, são decorrentes dos gases emitidos na sua queima, como o CO₂, SO_x e NO_x (ROCHA et al., 2008).

Essas questões impulsionam a pesquisa na viabilização de fontes de energia renováveis, biodegradáveis, não tóxicas ao meio ambiente e economicamente viáveis. O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, com emissões isentas de compostos sulfurados, substâncias tóxicas e cancerígenas, emitindo 90% menos fumaça que o diesel mineral (ROCHA et al., 2008).

O termo biodiesel refere-se a ésteres de ácidos graxos, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que pode substituir parcial, ou totalmente, o óleo diesel de origem fóssil (QUINTELLA et al., 2009).

O biodiesel pode ser obtido pela transesterificação de triacilglicerídeos e pela esterificação de ácidos graxos (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007). Os alcoóis comumente usados, nestas reações, são metanol, etanol, propanol e butanol (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008). As Figuras, 2.1 e 2.2, mostram exemplos de reações de esterificação e transesterificação, respectivamente.

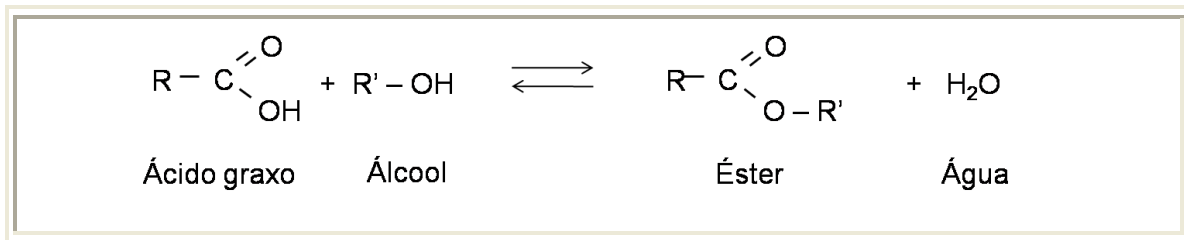


Figura 2.1 - Esterificação de um ácido graxo com um monoálcool.

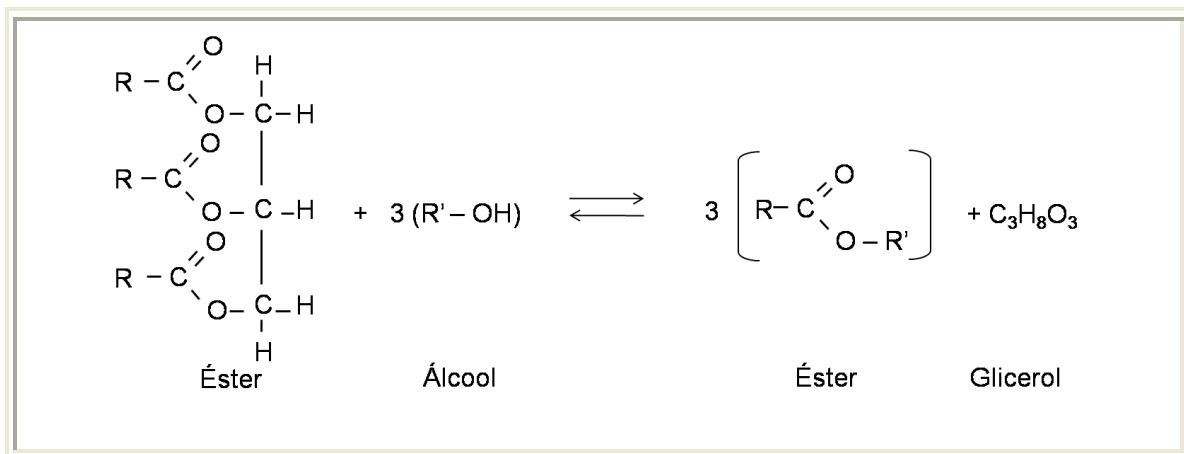


Figura 2.2 - Transesterificação de um triacilglicerídeo (éster) com um monoálcool.

A matéria-prima para a produção de biodiesel em larga escala, depende, por um lado, da disponibilidade de alcoóis de cadeia curta e, por outro, de óleos vegetais produzidos também em larga escala. O álcool mais utilizado para produção de biodiesel no Brasil atualmente é o metanol, obtido como subproduto do petróleo. O etanol, obtido da fermentação e posterior destilação do caldo da cana-de-açúcar, já é utilizado na indústria de combustíveis brasileira há várias décadas e várias pesquisas têm sido realizadas para utilizar o álcool etílico como reagente para a formação do biodiesel. Já entre os óleos vegetais, o potencial para produção de biodiesel no Brasil, entre outros,

reside nos óleos de soja, babaçu, e dendê, principalmente pelo rendimento, pesquisas realizadas e produção já estabelecida (ROCHA et al., 2008).

Uma grande variedade de óleos vegetais pode ser utilizada para produção do biodiesel. Entre os mais estudados encontram-se os óleos de soja, girassol, palma, amêndoa, babaçu, cevada e coco, sendo que a composição diversificada de seus ácidos graxos é um fator que influencia nas propriedades do biodiesel. Óleos vegetais usados também são considerados como uma fonte promissora para obtenção do biocombustível, em função do baixo custo e por envolver reciclagem de resíduos. O produto obtido é comparável com o biodiesel obtido a partir do óleo refinado. (LIMA et al., 2007).

A história do aproveitamento de óleos, gorduras e seus derivados como bicomcombustível começou no final do século XIX quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

Para fins energéticos, a reação de transesterificação foi estudada inicialmente na Bélgica e, em decorrência, surgiu em 1937 a primeira patente relatando a transesterificação de óleos vegetais em uma mistura de ésteres, metílicos ou etílicos de ácidos graxos, utilizando catalisadores básicos, como os hidróxidos de metais alcalinos. Posteriormente, G. Chavanne, que pode ser considerado o inventor do biodiesel e autor dessa patente, relatou que foram realizados diversos testes de uso em larga escala, tendo inclusive rodado mais de 20000 km com caminhões usando biodiesel obtido pela transesterificação de óleo de dendê com etanol (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

As pesquisas com biodiesel no Brasil remontam ao ano de 1980, com os trabalhos do professor Expedito Parente da Universidade Federal do Ceará, autor da patente PI – 8007957, sendo a primeira patente em termos mundiais de biodiesel e de querosene vegetal de aviação (LIMA et al., 2007).

No Brasil, como nos outros países, também na década de 40 ocorreu uma das primeiras tentativas de aproveitamento energético dos óleos e gorduras em motores à combustão interna. Têm-se notícia de estudos e usos de óleos vegetais puros em motores a diesel. No Brasil, além do estudo e uso de óleos in natura, existem relatos apenas do estudo da reação de craqueamento, tendo sido publicado nesse período um

interessante artigo de revisão. No entanto, não se tem notícias de que a rota da transesterificação tenha sido estudada nesta época (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

A produção de biodiesel é uma opção tecnológica e estratégica para o Brasil, pois é um país que contém grandes plantações de oleaginosas e, conseqüentemente, usufrui de uma diversidade de opções para produção de biodiesel a partir de plantas como palma, babaçu, soja, girassol, amendoim, e dendê. (QUINTELLA et al., 2009). Além disso, o Brasil é o segundo maior produtor de álcool etílico, oriundo da biomassa no mundo, e este é um fator que estimula os estudos de seu uso em substituição ao metanol (HELWANI et al., 2009).

A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo deriva do óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino, porém, todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, podem ser transformados em biodiesel. (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

A utilização de biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce aceleradamente devido à sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos. Assim, países como França, Áustria, Alemanha, Bélgica, Reino Unido, Itália, Holanda, Finlândia, Estados Unidos, Japão e Suécia vêm investindo significativamente na produção e viabilização comercial do biodiesel, através de unidades de produção com diferentes capacidades e também se pode dizer que para o Brasil esta é uma tecnologia bastante adequada, devido à disponibilidade de óleo de soja e de álcool etílico derivado da cana-de-açúcar. (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005). No entanto, o biodiesel ainda é muito mais caro do que o convencional diesel derivado do petróleo, devido aos custos de processamento (HELWANI et al., 2009).

Quimicamente, os óleos e gorduras animais e vegetais consistem de moléculas de triacilglicerídeos, as quais são constituídas de três ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol. Esses ácidos graxos variam na extensão da cadeia carbônica, no número, orientação e posição das ligações duplas. (QUINTELLA et al., 2009)

Rocha et al. (2008) realizaram a transesterificação dos óleos de soja, babaçu e dendê, através das rotas etílicas e metílicas, produzindo ésteres que serviram de base

para elaboração do método de detecção desenvolvido por eles. Os ésteres contidos nos óleos vegetais foram transesterificados através de catálise homogênea básica, obtendo-se os ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos. As amostras de biodiesel produzidas foram analisadas, permitindo, as definições de suas respectivas composições químicas e obtenção de seus perfis cromatográficos.

Com o objetivo de mostrar os principais tipos de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais, cujas características são apropriáveis para a produção de biodiesel, a Tabela 2.1, resultado das análises de Rocha et al. (2008), é apresentada.

Tabela 2.1 – Composição percentual dos ácidos graxos nas amostras de biodiesel

Ácidos Graxos	Babaçu	Soja	Dendê
C8: 0	4,8 ± 0,5	nd	nd
C10: 0	5,0 ± 0,7	nd	nd
C12: 0	41,6 ± 0,1	nd	0,8 ± 0,1
C14: 0	17,9 ± 0,9	nd	1,5 ± 0,1
C16: 0	9,4 ± 0,8	9,6 ± 0,6	60,3 ± 1,0
C18: 2	3,2 ± 0,3	51,1 ± 2,0	19,0 ± 0,5
C18: 1	13,3 ± 1,7	34,9 ± 2,0	8,6 ± 0,5
C18: 0	4,9 ± 0,7	4,4 ± 0,6	9,8 ± 0,2

nd – não detectado; C_n:n_D → (n_C é o número de carbonos e n_D é o número de ligações duplas)

2.2 – ASPECTOS TEÓRICOS

2.2.1 – Relações entre propriedades termodinâmicas

As relações fundamentais entre propriedades, Equações 2.1 a 2.4, são equações gerais para fluidos homogêneos com composição constante.

$$dU = TdS - PdV \quad (2.1)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (2.2)$$

$$dA = -PdV - SdT \quad (2.3)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (2.4)$$

Onde, T, S, P, V e U são, respectivamente, valores de temperatura, entropia absoluta, pressão, volume molar e energia interna. Segundo Smith et al. (2000), estas propriedades são conhecidas como propriedades termodinâmicas primárias. Propriedades termodinâmicas adicionais, como entalpia (H), energia de Helmholtz (A) e energia de Gibbs (G) aparecem por definição em relação às propriedades primárias.

As Equações 2.5 a 2.8, conhecidas como equações de Maxwell, são originadas das relações fundamentais da termodinâmica através da aplicação do critério de exatidão de uma expressão diferencial.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (2.5)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (2.6)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (2.7)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (2.8)$$

As equações de Maxwell são utilizadas para relacionar propriedades não mensuráveis experimentalmente em propriedades possíveis de ser medida.

2.2.1.1– Dependência da entropia e entalpia com a temperatura e pressão

A entalpia é uma das propriedades termodinâmicas, relacionadas com a energia interna, que é definida devido à sua utilidade na aplicação da termodinâmica em problemas práticos (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2000).

A entropia é útil porque é uma função de estado ou propriedade. Ela deve sua existência à segunda lei da termodinâmica, a partir da qual ela aparece da mesma forma que a energia interna o faz a partir da primeira lei (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2000).

As derivadas de propriedades como entalpia e entropia em relação à temperatura e considerando pressão constante podem ser representadas pelas Equações 2.9, que define a capacidade calorífica à pressão constante (C_P), e 2.10, deduzida a partir da divisão da Equação 2.2 por dT e pela imposição ao resultado da restrição de pressão constante.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad (2.9)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (2.10)$$

A combinação da Equação 2.10 com a Equação 2.9 fornece a Equação 2.11.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad (2.11)$$

Para qualquer substância a relação (C_P/T) é sempre positiva. Portanto, a Equação 2.11 diz que, a pressão constante, a entropia sempre aumenta com a temperatura. Logo, a dependência da entropia com a temperatura é simples, sendo que a derivada é a relação entre a capacidade calorífica (C_P) e a temperatura.

Se a entalpia e entropia forem consideradas como funções da temperatura e da pressão, a diferencial total pode ser representada pelas Equações 2.12 e 2.13.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (2.12)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad (2.13)$$

Substituindo as derivadas parciais da Equação 2.12, a Equação 2.14 pode ser escrita.

$$dH = C_P dT - C_P \mu_{JT} dP \quad (2.14)$$

Onde μ_{JT} é o coeficiente de Joule-Thomson.

Para líquidos e sólidos, a derivada parcial da entalpia em relação à pressão, considerando T constante, pode ser aproximadamente igual ao volume molar (V). No caso particular de gás ideal, essa derivada é igual a zero.

Como volume molar de líquidos e sólidos é muito pequeno, a menos que as variações de pressão sejam enormes, a variação de entalpia com a pressão pode ser ignorada.

No caso da Equação 2.13, substituindo as derivadas parciais, chega-se à Equação 2.15.

$$dS = \frac{C_P}{T} dT + \frac{1}{T} [-C_P \mu_{JT} - V] dP \quad (2.15)$$

Considerando gás ideal, o termo da Equação 2.15 relacionado à segunda derivada parcial da Equação 2.13 deve ser modificado pela razão entre a constante dos gases reais e a pressão ($-R/P$).

2.2.2 – Potencial químico

As propriedades parciais molares são grandezas importantes para se entender as relações termodinâmicas de sistemas fechados para sistemas abertos, onde ocorrem trocas de matéria com as vizinhanças. Uma propriedade parcial molar é definida como a

variação do valor de uma propriedade termodinâmica extensiva de uma solução ou mistura sob pressão e temperatura constantes.

Para um sistema aberto, a diferenciação de uma propriedade termodinâmica qualquer, M , em função da temperatura, pressão e composição ou número de moles de cada componente, (n_i) , pode ser mostrada pela Equação 2.16.

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T, n_{j \neq i}} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P, n_{j \neq i}} dT + \sum_i \left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.16)$$

A P e T constantes e com a variação do número de mols da substância i apenas, resultam na definição de propriedade parcial molar (Equação 2.17).

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (2.17)$$

O potencial químico (μ) que expressa matematicamente o equilíbrio de fases em termos da composição, foi definido por J.W. Gibbs em 1875 (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVÊDO, 1986).

O potencial químico de um componente i (μ_i) é uma grandeza intensiva que em termos da energia de Gibbs (G) pode ser definida como uma função da temperatura, pressão e composição ou número de moles de cada componente, tratando-se, portanto, de uma propriedade parcial molar da energia livre de Gibbs (\bar{G}_i), descrita pela Equação 2.18.

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \bar{G}_i \quad (2.18)$$

A definição do potencial químico também pode ser encontrada pela diferenciação da energia de Gibbs total, nG , sendo expressa no termo que multiplica a variação do número de moles, conforme Equação 2.19.

$$d(nG) = \left(\frac{\partial(nG)}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial(nG)}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \sum_i \left(\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.19)$$

Onde o somatório refere-se a todas as espécies presentes, e o subscrito n_j indica que todos os números de moles, exceto o i -ésimo, são constantes.

Considerando as relações fundamentais entre propriedades termodinâmicas em fases homogêneas, as duas primeiras derivadas parciais da Equação 2.19 podem ser substituídas pelos valores (nV) e $(-nS)$, derivados da Equação 2.6. O termo que multiplica a variação do número de moles pode ser substituído pelo potencial químico (μ_i). Com isso, encontra-se a Equação 2.20, que é a relação fundamental entre propriedades para sistemas de fluidos monofásicos com massa constante ou variável e com composição também constante ou variável.

$$d(nG) = (nV)dP + (-nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.20)$$

2.2.3 - Equilíbrio de fases

O estado estável de um sistema fechado é estabelecido pela minimização da energia de Gibbs (G) com temperatura e pressão constantes. Considerando um sistema que contenha duas fases, “ α ” e “ β ”, podemos obter um critério de equilíbrio através da Equação 2.21.

$$d(nG) = \sum_i \mu_i dn_i = d(nG)^\alpha + d(nG)^\beta = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (2.21)$$

Onde μ_i^α é o potencial químico do componente “ i ” na fase “ α ” e μ_i^β é o potencial químico do componente “ i ” na fase “ β ”.

O número de moles do sistema em consideração pode ser representado pela Equação 2.22.

$$dn_i = dn_i^\alpha + dn_i^\beta \quad (2.22)$$

Em equilíbrio, quaisquer variações diferenciais, não originam alterações na função de Gibbs do sistema, portanto o critério de equilíbrio pode ser traduzido pela Equação 2.23.

$$(dnG)_{T,P} = 0 \quad (2.23)$$

Se considerarmos um sistema fechado, a variação do número de moles é nula, ou seja, $dn_i = 0$. Portanto, a Equação 2.24 é válida.

$$dn_i^\beta = -dn_i^\alpha \quad (2.24)$$

Substituindo as Equações 2.23 e 2.24 na Equação 2.21, chega-se à Equação 2.25.

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (2.25)$$

Como $dn_i^\alpha \neq 0$, obtém-se o critério de equilíbrio, mostrado na Equação 2.26, onde N é o número de componentes da mistura.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.26)$$

Este critério é utilizado como ponto de partida na modelagem de diversos tipos de equilíbrio de fases, como líquido-vapor, líquido-líquido e outros.

2.2.4 – Fugacidade e coeficiente de fugacidade

O conceito de fugacidade foi introduzido por G.N.Lewis com o objetivo de expandir para gases reais a equação 2.27 aplicada para a variação isotérmica da energia de Gibbs para um gás ideal.

$$d\bar{G}_i = d\mu_i = RTd[\ln(p_i)]_T \quad (2.27)$$

A Equação 2.27 foi expandida com o uso do conceito de fugacidade (f_i), conforme Equação 2.28.

$$d\bar{G}_i = d\mu_i = RTd[\ln(f_i)]_T \quad (2.28)$$

A condição de equilíbrio formulada pela Equação 2.26 tem interesse prático na medida em que a fugacidade de um componente "i" numa fase pode ser relacionada com as propriedades mensuráveis dessa fase, tais como temperatura, pressão e composição.

O modo de calcular as fugacidades depende de funções auxiliares utilizadas, ou seja, dos modelos de idealidade adotados para cada uma das fases.

A fugacidade trata-se de uma importante propriedade necessária para descrever o critério de equilíbrio de um sistema. A origem do conceito de fugacidade vem da Equação 2.29, válida para espécies puras no estado de gás ideal.

$$G_i^{gi} = \delta_i(T) + RT \ln P \quad (2.29)$$

Onde, G_i^{gi} é a energia de Gibbs do componente i no estado de gás ideal e $\delta_i(T)$ é uma constante de integração a temperatura constante.

Para um fluido real, pode-se escrever a Equação 2.30, análoga à Equação 2.29.

$$G_i = \delta_i(T) + RT \ln f_i \quad (2.30)$$

Na Equação 2.30, a pressão é substituída pela fugacidade do componente i , f_i , termo corretivo para pressão devido a não idealidade do sistema, que possui unidades de pressão. A fugacidade no estado padrão de gás ideal da espécie pura i é igual à sua pressão, ou seja, $f_i^{gi} = P$.

Subtraindo a Equação 2.29 da Equação 2.30, chega-se à Equação 2.31.

$$G_i - G_i^{gi} = RT \ln \frac{f_i}{P} \quad (2.31)$$

Onde, $G_i - G_i^{gi}$ é a energia de Gibbs residual, G_i^R , e a razão adimensional, $\frac{f_i}{P}$, é uma propriedade chamada coeficiente de fugacidade, que recebe o símbolo ϕ_i .

Os coeficientes de fugacidade são utilizados para determinar as fugacidades referentes à fase gasosa.

2.2.5 – Atividade e coeficiente de atividade

A relação entre potencial químico e a fugacidade pode ser expressa pela Equação 2.32.

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) \quad (2.32)$$

Onde o sobrescrito "0" refere-se ao estado padrão ou de referência adotado, \hat{f}_i e f_i^0 , representam as fugacidades do componente "i" na mistura e no estado padrão, respectivamente.

A razão das fugacidades \hat{f}_i/f_i^0 , da Equação 2.32 foi definida como atividade (Equação 2.33). Ela expressa quão ativa a substância está na solução em relação ao estado de referência adotado.

$$a_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (2.33)$$

A fugacidade de referência pode ser escolhida independentemente para cada componente "i" da solução. De acordo com o comportamento da lei de Raoult, a fugacidade de referência pode ser dada como uma função de T e P do componente puro, isto é, $f_i^0 = f_i(T, P, i \text{ puro})$.

Assim, considerando a Equação 2.34, para baixas pressões e componentes não associáveis, f_i^0 pode ser aproximado à pressão de saturação do componente i, P_i^{sat} , isto é, fazendo o coeficiente de fugacidade de saturação, ϕ_i^{sat} , igual a 1 (vapor saturado \cong gás ideal) e desprezando o fator de Poynting (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVÊDO, 1986), que representa a correção da pressão sobre a fugacidade, a Equação 2.35 pode ser escrita.

$$f_i = P_i^{sat} \frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}} \frac{f_i}{f_i^{sat}} = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[\frac{V_i^L(P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (2.34)$$

$$a_i = \frac{f_i^l}{f_i^0} = \frac{\gamma_i x_i P_i^{sat}}{P_i^{sat}} = \gamma_i x_i \quad (2.35)$$

A Equação 2.35 representa a atividade do componente i (a_i) em função da fração molar e coeficiente de atividade (γ_i) desse componente. Analisando esta equação, observa-se que para uma solução ideal, onde $\gamma_i = 1$, a atividade é igual à própria concentração (x_i).

O coeficiente de atividade refere-se às não-idealidades das soluções (fase líquida e sólida). A referência normalmente é a solução de Raoult ou a de Henry.

Tomando como base a solução ideal de Raoult, assume-se que os componentes interagem entre si de forma similar quando comparadas às interações quando eles estão sozinhos, ou puros.

Contudo, as misturas apresentam forças intermoleculares facilmente diversificadas e é o coeficiente de atividade quem vai levar em consideração estas interações.

2.2.6 – Equilíbrio líquido-vapor

Com o objetivo de ilustrar uma aplicação da fugacidade como critério de equilíbrio, um exemplo do equilíbrio líquido-vapor de um sistema multicomponente é apresentado neste item. Assumindo o mesmo estado de referência para as duas fases e considerando o vapor do componente "i" puro a 1 atm e na temperatura T do sistema como o estado de referência ($f_i^{v0} = 1 \text{ atm} = f_i^{l0}$), obtém-se as Equações 2.36 e 2.37.

$$\mu_i^v = \mu_i^{v0} + RT \ln(P\gamma_i\hat{\phi}_i) \quad (2.36)$$

$$\mu_i^l = \mu_i^{l0} + RT \ln(f_i x_i \gamma_i) \quad (2.37)$$

Onde f_i é chamado de fugacidade do componente puro i na pressão e temperatura do sistema. Se a pressão for menor que 10 atm e se o componente não for associável, f_i pode ser considerada como P_i^{sat} , pois as correções de não-idealidade do vapor saturado e da pressão sobre a fugacidade podem ser desprezadas.

Para a fugacidade na fase vapor a baixas pressões e componentes não associáveis, $\hat{\phi}_i^v$ (coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor) pode ser aproximado à unidade.

No equilíbrio líquido-vapor, $\mu_i^l = \mu_i^v$, pois o mesmo estado de referência foi adotado para as duas fases. Estas considerações resultam na Equação 2.38, que é chamada de critério de isofugacidade, sendo que, o lado direito e esquerdo desta

equação representam as fugacidades do componente i nas fases, líquida e vapor, respectivamente.

$$x_i \gamma_i P_i^{sat} = y_i P \quad (2.38)$$

2.2.7 – Função de Gibbs em excesso

Define-se propriedade de excesso como sendo a diferença entre uma propriedade termodinâmica de uma mistura real a uma dada temperatura, pressão e composição e a mesma propriedade calculada para uma mistura ideal nas mesmas condições.

Para a função de Gibbs molar em excesso, G^E , a Equação 2.39 pode ser escrita.

$$G^E = G - G^{ideal} \quad (2.39)$$

Os coeficientes de atividade, γ_i , estão relacionados com a função de Gibbs molar em excesso (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVÊDO, 1986), segundo a Equação 2.40.

$$G^E = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i \quad (2.40)$$

A equação de Gibbs-Duhem aplicada à função de Gibbs em excesso pode ser escrita conforme Equação 2.41.

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = \frac{V^E}{RT} dP - \frac{H^E}{RT^2} dT \quad (2.41)$$

Em que V^E e H^E são respectivamente, o volume molar em excesso e a entalpia molar em excesso. Qualquer expressão que traduza a dependência do coeficiente de atividade com a composição deve satisfazer a equação de Gibbs-Duhem.

A Equação 2.41 constitui a base de desenvolvimento de testes para avaliação da consistência termodinâmica de dados experimentais.

A temperatura e pressão constantes, a equação de Gibbs-Duhem é simplificada, conforme mostra a Equação 2.42.

$$\left(\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = 0 \right)_{T,P} \quad (2.42)$$

Diferenciando a Equação 2.40, a temperatura e pressão constantes, e atendendo a equação 2.42, obtém-se a Equação 2.43, que permite calcular os coeficientes de atividade individuais, γ_i , a partir de G^E .

$$RT \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (n_t G^E)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} \quad (2.43)$$

Sendo n_t o número total de moles da mistura líquida.

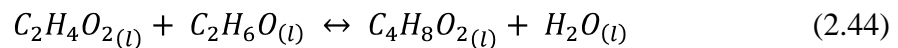
Para pressões moderadas pode-se supor que os coeficientes de atividade, bem como as outras propriedades de líquidos são, em geral, longe do ponto crítico pouco dependentes da pressão.

2.2.8 - Equilíbrio químico

2.2.8.1- Grau de avanço e conversão de equilíbrio do ácido carboxílico em reações de esterificação

O grau de avanço, ε , de uma reação caracteriza a extensão ou grau até o qual a equação ocorreu (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2000).

Para exemplificar, a aplicação do grau de avanço na reação de esterificação do ácido acético com etanol dando acetato de etila e água será mostrada.



Para a reação representada pela Equação 2.44, as variações nos números de moles das espécies, n_i , estão presentes na proporção direta dos números estequiométricos dos componentes da reação, ν_i . Então, pode-se escrever a Equação 2.45.

$$dn_i = \nu_i d\varepsilon \quad (2.45)$$

A integração da Equação 2.45 de um valor de números de mol inicial, n_{i0} , até um número de mols final, n_i , e de zero até o grau de avanço, ε , fornece a Equação 2.46.

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \varepsilon \quad (2.46)$$

A soma do número de mols de todas as espécies é dada pela Equação 2.47.

$$n = n_0 + \nu \varepsilon \quad (2.47)$$

Em que:

$$n \equiv \sum_i n_i \quad (2.47.1)$$

$$n_0 \equiv \sum_i n_{i0} \quad (2.47.2)$$

$$v \equiv \sum_i v_i \quad (2.47.3)$$

Logo, a Equação 2.46 escrita para todas as espécies da Equação 2.44, pode ser representada pelas Equações 2.48 a 2.51.

$$n_{(C_2H_4O_2)} = n_{(C_2H_4O_2)_0} - \varepsilon \quad (2.48)$$

$$n_{(C_2H_6O)} = n_{(C_2H_6O)_0} - \varepsilon \quad (2.49)$$

$$n_{(C_4H_8O_2)} = n_{(C_4H_8O_2)_0} + \varepsilon \quad (2.50)$$

$$n_{(H_2O)} = n_{(H_2O)_0} + \varepsilon \quad (2.51)$$

Com isso, a relação entre frações molares de uma espécie i da reação (x_i) e o grau de avanço pode ser dada pela Equação 2.52.

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + v_i \varepsilon}{n_0 + v \varepsilon} \quad (2.52)$$

Para uma reação em fase líquida, a variação de volume pode ser desprezada.

Logo, a conversão de equilíbrio de um ácido carboxílico em reações de esterificação, $X_{eq(AC)}$, pode ser obtida pela Equação 2.53.

$$X_{eq(AC)} = \frac{n_{(AC)_0} - n_{(AC)}}{n_{(AC)_0}} \quad (2.53)$$

A Equação 2.53 escrita para o ácido acético da Equação 2.44, pode ser representada pela Equação 2.54.

$$n_{(C_2H_4O_2)} = n_{(C_2H_4O_2)_0} \left(1 - X_{eq(C_2H_4O_2)} \right) \quad (2.54)$$

Substituindo a Equação 2.54, na Equação 2.48, chega-se à relação entre conversão de equilíbrio do ácido acético e grau de avanço da reação, conforme mostra a Equação 2.55.

$$n_{(C_2H_4O_2)_0} (1 - X_{eq(C_2H_4O_2)}) = n_{(C_2H_4O_2)_0} - \epsilon \quad (2.55)$$

2.2.8.2- Constante de equilíbrio

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) que pode ser matematicamente obtida através da subtração entre a energia perdida ($T\Delta S$) e a variação da energia total do sistema, (ΔH), pode ser representada conforme Equação 2.56.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.56)$$

Os valores de energia de Gibbs da reação, ΔG_r^0 , e de entalpia da reação, ΔH_r^0 , são calculados a partir das energias livre de Gibbs de formação (ΔG_f^0) e das entalpias de formação (ΔH_f^0), respectivamente, como mostram as Equações 2.57 e 2.58.

$$\Delta G_r^0 = \sum_i \nu_i \Delta G_f^0 \quad (2.57)$$

$$\Delta H_r^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_f^0 \quad (2.58)$$

As variações das propriedades padrões da reação, como ΔG_r^0 e ΔH_r^0 variam com a temperatura de equilíbrio. Essa dependência com relação a T é dada pela Equação 2.59.

$$\frac{d \ln(\Delta G_r^0 / RT)}{dT} = \frac{-\Delta H_r^0}{RT^2} \quad (2.59)$$

Sabendo que a constante de Equilíbrio (K), é função da energia de Gibbs da reação, conforme mostra a Equação 2.60, a Equação 2.59 pode ser reescrita da forma mostrada na Equação 2.61.

$$-\ln K = \frac{\Delta G_r^0}{RT} \quad (2.60)$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \quad (2.61)$$

A Equação 2.61 fornece o efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio, e assim sobre a conversão no equilíbrio. Se ΔH_r^0 , a variação da entalpia padrão da reação (calor da reação padrão) for suposta independente de T , a integração da Equação 2.61 de uma temperatura particular T^0 até uma temperatura arbitrária T leva ao resultado representado pela Equação 2.62.

$$\ln \frac{K}{K^0} = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \quad (2.62)$$

Em intervalos de temperatura, onde não é possível admitir ΔH_r^0 como constante, é necessário utilizar a equação de Kirchhoff (Equação 2.63).

$$\frac{d \Delta H_r^0}{dT} = \sum_i \nu_i C_{P,i}^0 \quad (2.63)$$

Onde ν_i e $C_{P,i}^0$ representam, respectivamente, os coeficiente estequiométricos referente ao componente i e a capacidade calorífica padrão do componente i na temperatura da reação.

A constante de Equilíbrio, além de ser função da energia livre de Gibbs da reação, pode ser relacionada também com as atividades (\hat{a}_i) dos componentes de um sistema reacional, conforme mostra a Equação 2.64.

$$K = \prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_i} \quad (2.64)$$

A Equação 2.64, escrita em termos das frações molares no equilíbrio (x_i) e dos coeficientes de atividade (γ_i) está representada pela Equação 2.65, válida para a fase líquida.

$$K = \prod_i (x_i \gamma_i)^{\nu_i} \quad (2.65)$$

2.2.9 – Métodos de contribuições de grupos

2.2.9.1- Métodos preditivos do equilíbrio físico

Para estudos relacionados à engenharia, em certas ocasiões é necessário fazer estimativas de coeficiente de atividade para misturas onde nenhum ou apenas poucos dados de equilíbrio estejam disponíveis. Tais estimativas podem ser feitas usando modelos de energia de Gibbs em excesso, que são muito utilizados para estimar as composições do equilíbrio de fases.

Apesar de existirem boas equações, tais como UNIQUAC e NRTL, para estimar os coeficientes de atividade, não se conhecem parâmetros para ácidos graxos e seus ésteres equivalentes. Portanto, métodos de contribuições de grupos, como ASOG e UNIFAC podem ser utilizados. Nestes métodos é admitido que uma mistura não consista de moléculas, mas sim de grupos funcionais.

O cálculo de coeficiente de atividade por contribuições de grupos foi proposto em 1923 por Langmuir, mas a sugestão deste método só foi efetivamente posta em

prática com o desenvolvimento sistemático do modelo ASOG (Analytical Solution of Groups) por Derr e Deal (1969).

Os Modelos de contribuições de grupos como ASOG, UNIFAC e suas modificações possuem uma parte combinatorial e uma parte residual. A parte combinatorial leva em consideração diferenças na forma e tamanho entre as moléculas na mistura e pode ser identificada como uma contribuição entrópica. Já a parte residual considera as interações energéticas entre os grupos que compõem as moléculas e pode ser identificada como uma contribuição entálpica.

Neste trabalho, o método UNIFAC-original foi utilizado para as estimativas dos coeficientes de atividade.

2.2.9.1.1 – UNIFAC - original

O método UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient) foi estabelecido a partir dos trabalhos de Fredenslund et al. (1975). A idéia básica do método é combinar o conceito de solução por contribuições de grupos para a parte residual, com o modelo UNIQUAC para a parte combinatorial (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1988).

Tanto o modelo UNIQUAC quanto o método UNIFAC representam os coeficientes de atividade como a soma de uma parte combinatorial ($\ln \gamma_i^C$), que é idêntica para os dois casos, e uma residual ($\ln \gamma_i^r$), conforme mostra a Equação 2.66.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^r \quad (2.66)$$

A parte combinatorial do método UNIFAC é representada pela Equação 2.67 (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1988):

$$\ln \gamma_i^C = \left(\ln \frac{\varphi_i}{x_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i} \right) - \frac{Z}{2} q_i \left(\ln \frac{\varphi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{\theta_i} \right) \quad (2.67)$$

Onde:

$$\varphi_i \equiv \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.67.1)$$

$$\theta_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.67.2)$$

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (2.67.3)$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (2.67.4)$$

As nomenclaturas dos parâmetros da parte combinatorial, relacionados à equação 2.67 são:

- ✓ r_i é o parâmetro de volume para o componente i ;
- ✓ Z é o número de coordenação;
- ✓ q_i é o parâmetro de área superficial para o componente i ;
- ✓ φ_i é a fração volumétrica do componente i em termos de r_i ;
- ✓ θ_i é a fração de área superficial do componente i em termos de q_i ;
- ✓ $\nu_k^{(i)}$ é o número de grupos do tipo k na molécula i .

Os valores dos parâmetros de Grupos, R_k e Q_k , estão tabelados na literatura (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1988).

Os Parâmetros dos componentes puros, r_i e q_i (ou r_j e q_j), são, respectivamente, medidas moleculares de volumes de Van der Waals e áreas superficiais.

Para sistemas contendo três ou mais componentes, como por exemplo, sistemas contendo ésteres e ácidos carboxílicos de cadeia grande com alcoóis e água, falta dados

experimentais na literatura de parâmetros binários, como também de r_i e q_i (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1988). Portanto, o uso de um método de contribuições de grupos como o do UNIFAC é interessante.

A parte residual ($\ln \gamma_i^r$) do método UNIFAC é dada pelo conceito de solução por grupos, conforme mostrado na Equação 2.68.

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k^{\text{grupos}} v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.68)$$

Onde Γ_k é o coeficiente de atividade da parte residual e $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade residual do grupo k numa solução referência contendo unicamente moléculas do tipo i .

Os Coeficientes de atividade residuais, Γ_k , são dados pela Equação 2.69.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2.69)$$

Em que θ_m é a fração de área do grupo m , que pode ser calculada pela Equação 2.70.

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.70)$$

Com X_m sendo a fração molar do grupo m na mistura, conforme mostra a Equação 2.71.

$$X_m = \frac{\sum_i^M v_m^{(i)} x_i}{\sum_i^M \sum_j^N v_j^{(i)} x_i} \quad (2.71)$$

Os termos do tipo Ψ_{mn} , que aparecem na Equação 2.69 são os parâmetros de interação energética entre os grupos m e n, dados pela Equação 2.72.

$$\Psi_{mn} = \exp\left[-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right] = \exp\left(-\frac{u_{mn}}{T}\right) \quad (2.72)$$

Parâmetros de interação de grupos, u_{mn} , podem ser avaliados a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases. Notar que u_{mn} tem unidade de Kelvin e $u_{mn} \neq u_{nm}$. Os parâmetros u_{mn} e u_{nm} são obtidos a partir de um banco de dados utilizando uma grande quantidade de resultados experimentais.

Tabelas com os Parâmetros de interação grupo-grupo, em Kelvin, do UNIFAC podem ser encontradas na literatura (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1988).

2.2.9.1.2 - Diversas formas do UNIFAC

O método UNIFAC original, apesar de ser muito utilizado em diversas aplicações, apresenta algumas limitações no seu uso. Estas limitações são de alguma maneira inerente ao método, e que têm provocado diversas modificações. Algumas destas limitações são:

- ✓ UNIFAC é incapaz de distinguir entre alguns tipos de isômeros;
- ✓ Apresenta aplicações para baixas pressões;
- ✓ O intervalo de temperatura está limitado dentro da faixa aproximada 275-425 K;
- ✓ Gases não condensáveis e componentes supercríticos não estão incluídos;
- ✓ Efeitos de proximidade não são levados em conta;
- ✓ Os parâmetros do equilíbrio líquido-líquido são diferentes daqueles do equilíbrio líquido-vapor;
- ✓ Polímeros não estão incluídos;
- ✓ Eletrólitos também não estão incluídos.

Visando corrigir as limitações do UNIFAC original, diversos autores têm proposto modificações neste método. Para efeito ilustrativo, algumas destas modificações são citadas neste item.

WU e Sandler (1991) mostraram que a insensibilidade a alguns tipos de isômeros pode ser eliminada através de uma escolha criteriosa dos grupos usados para representar as moléculas.

Magnussen et al. (1981) propuseram o método UNIFAC-LLE, que é uma variação do UNIFAC-original onde os parâmetros de interação de grupo foram calculados ajustando dados de equilíbrio líquido-líquido (LLE). Foram determinados 512 parâmetros binários representando interações entre 32 grupos diferentes.

Bastos et al. (1988) desenvolveram o UNIFAC- γ^∞ , que também é uma variação do método UNIFAC-original com a modificação do termo de combinatorial, onde os parâmetros de interação de grupo foram obtidos ajustando os dados de coeficiente de atividade em diluição infinita (γ^∞). O método UNIFAC-modificado de Hooper et al. (1988) foi desenvolvido para prever o equilíbrio líquido-líquido (ELL) de misturas água- hidrocarboneto.

Fredenslund e Rasmussen (1985, 1986) planejaram uma unificação do método UNIFAC para o cálculo de coeficientes de atividade em quaisquer sistemas, contendo quaisquer componentes não-condensáveis, polímeros ou sais.

Weidlich e Gmehling (1987) desenvolveram um método UNIFAC que diferencia do original na parte combinatorial, onde os parâmetros de interação dos grupos são dependentes da temperatura, conforme mostra a Equação 2.73. Esta modificação promoveu algumas melhorias em relação ao original. Dentre elas os cálculos relacionados aos coeficientes de atividade em diluição infinita e a previsão de dados de equilíbrio líquido-vapor.

$$\psi_{nm} = \exp \left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T} \right) \quad (2.73)$$

Sendo que os parâmetros de interação (a_{nm} , b_{nm} , c_{nm}) foram determinados ajustando os dados de VLE, γ^∞ , LLE, h^E e C_p^E .

No UNIFAC-Dortmund (GMEHLING; WEIDLICH, 1987), o termo combinatorial é expresso usando uma forma de Stavernan-Guggenheim modificada, de acordo com sugestões de Kikic et al. (1980), conforme mostra a Equação 2.74.

$$\ln \gamma_i^C = \left(\ln \frac{\phi'_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi'_i}{x_i} \right) - \frac{Z}{2} q_i \left(\ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (2.74)$$

$$\phi'_i \equiv \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (2.74.1)$$

2.2.9.2 - Métodos preditivos do equilíbrio químico

Os processos químicos industriais utilizam vários compostos químicos como matéria prima, como intermediários e como produtos. O conhecimento de propriedades físico-químicas de compostos químicos puros e suas misturas são importantes.

Experimentos para conhecimento destas propriedades para todos os compostos químicos são caros. Métodos preditivos e, especialmente aqueles baseados em contribuições de grupos podem substituir, em alguns casos, medidas experimentais.

A forma mais simples de um método de contribuições de grupos é a determinação de uma propriedade de um composto químico, somando-se a contribuição de cada grupo que faz parte da estrutura desse composto. Esta forma simples pressupõe que a propriedade seja linear, dependendo do número de grupos e assumindo que não exista interação entre tais grupos (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1988).

Outra forma de método de contribuições de grupos é utilizar o método aditivo para correlacionar uma propriedade físico-química com uma propriedade de fácil acesso. Isto é feito freqüentemente para a temperatura crítica (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1988).

Para a previsão das propriedades de mistura, geralmente não é suficiente usar apenas o método preditivo, sendo necessário utilizar parâmetros experimentais de interação de grupos (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1988).

Os métodos de contribuições de grupos utilizados para estimativa de propriedades físico-químicas foram classificados por Benson (1976), de acordo com a complexidade da divisão utilizada para representar a molécula: métodos de ordem zero consideram somente contribuições atômicas e não são apropriados para previsões precisas; métodos de primeira ordem descrevem a molécula como um grupo de átomos e métodos de segunda ordem levam em consideração a natureza do grupo (DALMAZZONE; SALMON; GUELLA, 2006).

Neste trabalho valores de energia de Gibbs de formação padrão, ΔG_f^0 , para ésteres, ácidos carboxílicos e alcoóis foram necessários para estimar a constante de equilíbrio. Os valores de ΔG_f^0 não são medidos experimentalmente, mas sim calculados pela Equação 2.56, a partir de dados de entropias absolutas (S^0) e entalpias de formação (ΔH_f^0). Portanto, foi realizada uma revisão bibliográfica relacionada a métodos de contribuições de grupos para estimativa de entropias absolutas, entalpias de formação e energia de Gibbs.

Para o uso da Equação 2.60, raramente se encontram valores para o cálculo da energia de Gibbs da reação. Métodos de contribuições de grupos como os de Joback e Reid (1987), Yoneda (1979), Cardozo (1986, 1991) e outros, têm sido de grande ajuda para a predição de estimativas confiáveis de valores de entalpias de formação, entropias absolutas e energias de Gibbs. Com exceção dos métodos de Cardozo (1986, 1991), todos os outros citados anteriormente e reportados por Reid et al. (1988), são limitados à fase gasosa.

Yoneda (1979) propôs um método que utiliza uma molécula base, metano, ciclopentano, ciclohexano, benzeno ou naftaleno, que vai sendo modificada, através de substituições de grupos, para se chegar à estrutura química desejada. Cada substituição tem um valor de contribuição de grupo, que somados, chega-se à estimativa da propriedade do composto químico, que pode ser, entre outras, entalpia de formação ou entropia absoluta, ambas em fase gasosa.

O método de Thinh (THINH; TRONG, 1976) é um método de contribuição de grupo aditivo que apresenta bastante precisão para a estimativa de entalpias de formação, energia de Gibbs e entropias absolutas. Porém, além de ser limitado à fase gasosa é específico para hidrocarbonetos.

O método de Benson et al. (1969) pode ser utilizado também para estimativa de entalpias de formação e entropias absolutas de compostos químicos em fase gasosa e considerando o estado padrão. Neste método, as contribuições são dadas apenas para átomos com valência maior que um. Os grupos são ligados a átomos chave com nomenclatura específica dos autores. Por exemplo, o grupo C-(C)(H)₃ é uma referência ao átomo de carbono (átomo chave) ligado a outro carbono e três hidrogênios.

Cardozo (1986) propôs um método bastante simples para estimar entalpias de combustão e entalpias de formação no estado padrão para uma grande variedade de compostos orgânicos sólidos, líquidos e gasosos. Nesse trabalho, o autor utiliza uma relação linear entre entalpia de combustão e o número de átomos de carbonos da molécula. O autor mostrou ainda que as entalpias de formação de espécies químicas podem ser estimadas a partir de uma relação direta com a entalpia de combustão.

Em outro trabalho, Cardozo (1991) propõe a estimativa de entalpias de formação padrão a partir de uma equação que é função do número de átomos de carbono, hidrogênio, flúor, cloro, bromo, iodo, enxofre e do número total de átomos de halogênios presentes na estrutura do composto químico. Além disso, nesse trabalho, o autor propõe também equações para estimativa de entalpias de vaporização e sublimação.

O método de Joback e Reid (1987) é uma extensão do método de Lydersen (1955). É um método que utiliza contribuições aditivas e nenhuma contribuição para interações entre os grupos. Segundo os autores, não é um método de alta precisão, mas funciona bem para um grande número de espécies químicas. Este método pode ser utilizado para estimar onze importantes propriedades físicas de substâncias químicas puras no estado gasoso. Dentre essas propriedades, as de interesse para este trabalho são as estimativas de energia livre de Gibbs de formação padrão, entalpia de formação padrão e entalpia de vaporização na temperatura normal de ebulição. As Equações 2.75-2.77 são as utilizadas por esse método para estimativa destas três propriedades.

$$\Delta H_{f,g}^0 (kJ/mol) = 68,29 + \sum_i n_i \Delta_H \quad (2.75)$$

$$\Delta G_{f,g}^0 (kJ/mol) = 53,88 + \sum_i n_i \Delta_G \quad (2.76)$$

$$\Delta H_{vap} = 15,3 + \sum_i G_i \quad (2.77)$$

Onde n_i é o número de grupos do tipo i e Δ_H , Δ_G e G_i são, respectivamente, as contribuições de entalpia de formação, energia de Gibbs e entalpia de vaporização do grupo i , molecular ou atômico.

A Tabela 2.2 mostra as contribuições de grupos Δ_H , Δ_G e G_i relacionadas às Equações 2.75 a 2.77. Esta tabela apresenta apenas os grupos relacionados a ésteres, ácidos carboxílicos e alcoóis, que foram estudados nesta dissertação. As contribuições referentes a outros compostos químicos podem ser encontradas na literatura (JOBACK, 1987; REID, 1988).

Tabela 2.2 – Contribuições de grupos do método de Joback e Reid (1987)

<i>Grupos</i>	$\Delta_G(kJ/mol)$	$\Delta_H(kJ/mol)$	$G_i(kJ/mol)$
-CH ₃	-76,45	-43,96	2,373
>CH ₂	-20,64	8,42	2,226
>CH-	29,89	58,36	1,691
>C<	82,23	116,02	0,636
=CH ₂	-9,64	3,77	1,724
=CH-	37,97	48,53	2,205
=C<	83,99	92,36	2,138
-COOH	-426,72	-387,87	19,537
-COO	-377,92	-301,95	9,633
-OH	-208,04	-189,20	16,826

Segundo Reid et al. (1988), em relação à entalpia de formação da fase gasosa, os métodos de Yoneda (1979) e Benson et al. (1969) são os que apresentam estimativas mais precisas. O método de Thinh (THINH; TRONG, 1976) é ainda mais preciso, mas, como dito anteriormente, é limitado para hidrocarbonetos. Joback e Reid (1987) e

Cardozo (1986, 1991) são métodos simples de usar e fornecem estimativas confiáveis, mas com menos precisão que os de Yoneda (1979) e Benson et al. (1969).

Já em relação às estimativas de entropias absolutas na fase gasosa, Reid et al. (1988) chegaram à conclusão que os métodos de Thinh (THINH; TRONG, 1976), Benson et al. (1969) e Yoneda (1979) fornecem grande precisão. Porém, a desvantagem do método de Benson é a necessidade de determinar o número de simetria dos compostos.

No caso da energia de Gibbs de formação, Reid et al. (1988), analisaram os métodos de Joback e Reid (1986) e Thinh (THINH; TRONG, 1976) e concluíram que o segundo apresenta mais precisão que o primeiro. No entanto, Joback e Reid (1986) também fornecem estimativas confiáveis.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

Este capítulo apresenta todas as etapas que fizeram parte do desenvolvimento prático deste trabalho. Inicialmente, relacionam-se os grupos moleculares utilizados para desenvolver os métodos de contribuições de grupos desta dissertação. Posteriormente, são descritos os procedimentos da expansão do método de Joback e Reid (1987) para estimativa dos valores das entalpias de formação e entropias absolutas dos compostos químicos em fase líquida. Finalmente, descrevem-se os procedimentos para o cálculo do equilíbrio químico.

3.1- GRUPOS MOLECULARES

Visando encontrar um meio de estimar as energias de Gibbs de formação, na fase líquida, de compostos químicos que participam das reações de esterificação e transesterificação, um método de contribuições de grupos para estimar entalpias de formação e entropias absolutas destes compostos foi proposto. Tendo alcançado esta meta, a constante de equilíbrio foi estimada, para assim, chegar-se ao objetivo do trabalho que é estimar as composições no equilíbrio dos componentes das reações de esterificação para a produção do biodiesel.

Sendo assim, a escolha dos grupos moleculares, para tal método, foi necessária. Para isto, definiu-se basear os grupos moleculares deste trabalho àqueles que fazem parte da estrutura química dos ácidos carboxílicos, ésteres e alcoóis, que estão presentes nas reações para produção do biodiesel.

A Tabela 3.1 mostra os grupos moleculares que foram utilizados para desenvolver o método de contribuições de grupos deste trabalho.

Tabela 3.1 - Grupos moleculares

<i>GRUPOS QUÍMICOS</i>	
<i>Cadeia aberta</i>	<i>Oxigenados</i>
-CH ₃	-COO-
-CH ₂ -	HCOO-
H ₂ C=CH-	-COOH
-HC=CH-	HCOOH
>CH-	-OH
-	>CHOH

Os grupos, CH₃ e CH₂, foram escolhidos porque estão presentes na maioria dos compostos químicos que participam das reações de esterificação e transesterificação.

Para representar os ésteres, os grupos HCOO- e -COO foram analisados. O primeiro para representar os ésteres de ácidos fórmicos e o segundo para os ésteres dos demais ácidos carboxílicos, principalmente os que são encontrados nos óleos de oleaginosas utilizados para a produção do biodiesel.

O grupo >CH- foi também escolhido, pois faz parte da estrutura de tri-ésteres.

Os ácidos carboxílicos, com exceção do ácido fórmico, podem ser representados pelo grupo (-COOH). No método desenvolvido neste trabalho o ácido fórmico é representado pelo grupo (HCOOH), pois diferente dos demais ácidos carboxílicos estudados, a sua estrutura química não possui os grupos CH₃ e CH₂.

Os alcoóis mais envolvidos no processo de produção do biodiesel são o metanol, etanol e glicerol. Portanto, para representar este grupo, foi estudado o grupo (-OH) substituído em carbonos primários e o grupo >CHOH, com a hidroxila substituída em carbonos secundários.

Para os compostos químicos insaturados, os grupos H₂C=CH- e -HC=CH- foram utilizados. Neste trabalho não foram analisados de maneira diferenciada os valores de contribuições dos grupos com isomeria cis-trans.

Além disso, os compostos químicos analisados são líquidos e de cadeia não ramificada.

3.2- MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÕES DE GRUPOS

Neste item, será descrito a metodologia para desenvolver o método de contribuições de grupos para estimar as entalpias de formação e as entropias absolutas, ambos no estado padrão e na fase líquida. Com estes métodos, a energia de Gibbs de formação padrão pôde ser estimada.

3.2.1- Entalpias de formação de líquidos

3.2.1.1 – Proposta termodinâmica

Uma equação para estimar a entalpia de formação de líquidos dos ácidos Carboxílicos, ésteres e alcoóis foi desenvolvida. Para isso, a proposta foi utilizar a Equação 3.1, descrita por Smith et al. (2000).

$$\Delta H_{f,l}^0 \cong \Delta H_{f,g}^0 - \Delta H_{vap}^0 \quad (3.1)$$

Onde, $\Delta H_{f,l}^0$ e $\Delta H_{f,g}^0$ são as entalpias de formação padrão na fase líquida e gasosa, respectivamente, e ΔH_{vap}^0 é a entalpia de vaporização padrão.

Dessa forma, conhecendo-se as entalpias de formação na fase gasosa que ou são tabeladas ou podem ser estimadas com razoável precisão por métodos de teoria de grupos e tendo as entalpias de vaporização seja através de dados experimentais, seja por regressão ou por teoria de grupos, uma boa estimativa de $\Delta H_{f,l}^0$ poderá ser feita.

A equação 3.1 foi utilizada no estado padrão, pois para a termoquímica tanto as energias de Gibbs de formação quanto as entalpias de formação são tomados em estados hipotéticos à temperatura de 25°C e pressão de 1atm. Estas condições são escolhidas por que é pouco comum que no estado-padrão uma substância esteja no estado de líquido ou vapor, saturados. Portanto, o calor latente de vaporização, nesta equação, foi usado na temperatura de 25°C e não na temperatura de ebulição.

Além disso, neste trabalho, foi proposta a adoção de alcanos como substâncias de referência. De acordo com as teorias de grupos aditivas, os valores das propriedades termodinâmicas de cada substância é a somatória das contribuições de cada um dos grupos que compõem a molécula. Os alcanos além de apresentarem apenas dois grupos, (-CH₃) e (-CH₂-), apresentam grande quantidade de fontes de dados na literatura (LIDE, 1994; LINSTROM, 2008-2009; PERRY, 1997; YAWS, 1999) e valores bastante concordantes e confiáveis. A partir dessa referência, podemos construir moléculas mais complexas como ácidos e ésteres, por exemplo.

Portanto, para o desenvolvimento do método de contribuições de grupos, foi necessário encontrar uma equação para estimar a entalpia de formação na fase líquida de alcanos. Para isto, a Equação 3.1 foi reescrita em função dos números de grupos (-CH₃) e (-CH₂-), utilizando o método de Joback e Reid (1987) para representar a entalpia de formação padrão da fase gasosa e um método regressivo para a entalpia de vaporização padrão.

A Tabela 3.2 mostra os valores de entalpia de vaporização no estado padrão de alcanos líquidos, que foram utilizados para o método regressivo.

Tabela 3.2 – Entalpias de vaporização de alcanos líquidos

Alcanos	$\Delta H_{vap}^0 \left(\frac{kJ}{mol} \right)$
	Literatura*
n-Pentano	26,4
n-Hexano	31,5
n-Heptano	36,5
n-Octano	41,6
n-Nonano	46,4
n-Decano	51,3
n-Undecano	56,4
n-Dodecano	61,3
n-Hexadecano	80,6

* (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

Após os procedimentos citados anteriormente encontrou-se uma equação base, Equação 3.2, para estimar a entalpia de líquidos no estado padrão em função dos

números de grupos (-CH₃), e (-CH₂-), que são representados por n_{CH_3} e n_{CH_2} , respectivamente.

$$\Delta H_{f,l}^0 = 66,5 - 81,4 * n_{CH_3} - 26,4 * n_{CH_2} \quad (3.2)$$

Da dedução da Equação 3.2, chegou-se aos valores de contribuições dos grupos (CH₃) e (CH₂) que são, respectivamente, -81,4 e -26,4 kJ/mol.

3.2.1.2 – Metodologia de análise dos grupos

Através da Equação 3.2 e de valores de entalpia de formação padrão experimentais de ésteres, ácidos carboxílicos e outras substâncias químicas, as contribuições de entalpias na fase líquida dos grupos descritos na Tabela 3.1 puderam ser estimadas.

Tais contribuições foram estimadas pela diferença entre valores calculados pela Equação 3.2, referente aos alcanos, e valores experimentais de entalpia de líquidos dos compostos orgânicos que tinham em sua cadeia estrutural o grupo, o qual se desejava analisar, por exemplo, (-HC=CH-) e (>CH-).

Para efeito ilustrativo a análise da contribuição do grupo carboxila (-COOH) pode ser vista na Tabela 3.3. Como os ácidos carboxílicos possuem em sua estrutura química os grupos (-CH₃-), (-CH₂-) e (-COOH), usou-se a Equação 3.2 para estimar o valor das entalpias padrões dos ácidos carboxílicos, levando em consideração apenas os grupos relacionados aos alcanos. Com isto, subtraindo o valor da entalpia padrão experimental dos ácidos das estimativas dadas pela equação base, o valor médio da contribuição de entalpia do grupo (-COOH) pôde ser previsto.

Tabela 3.3 – Análise do grupo (-COOH) em ácidos carboxílicos lineares

Ácidos Carboxílicos	Grupo (-COOH)		$\Delta_H \left(\frac{kJ}{mol} \right)$
	$\Delta H_{f,l}^0 \left(\frac{kJ}{mol} \right)$		
	Equação 3.2	Literatura*	
Ácido acético	-14,9	-483,5	-468,6
Ácido propanóico	-41,3	-510,8	-469,5
Ácido butanóico	-67,7	-533,9	-466,2
Ácido pentanóico	-94,1	-558,9	-464,8
Ácido hexanóico	-120,5	-581,8	-461,3
Ácido heptanóico	-146,9	-608,5	-461,6
Ácido octanóico	-173,3	-634,8	-461,5
Ácido nonanóico	-199,7	-658,0	-458,3
	<i>Média</i>		<i>-464,0 ± 3,9</i>

* (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

Para a análise das contribuições dos grupos de entalpia foi usada a média aritmética juntamente com o desvio padrão.

No próximo capítulo serão analisados os valores das contribuições entálpicas dos demais grupos apresentados na Tabela 3.1.

3.2.2-Entropias absolutas de líquidos

3.2.2.1-Equação base para estimar as contribuições das entropias de líquidos

Como no caso da entalpia, uma equação base será utilizada para encontrar as contribuições de entropias dos grupos moleculares da Tabela 3.1. E neste caso, a equação base também tem como referência o grupo dos alcanos.

Para encontrar as contribuições dos grupos (-CH₃-) e (-CH₂-), foram utilizadas entropias absolutas de alcanos líquidos extraídas da literatura (LINSTROM, MALLARD, 2008-2009).

Os compostos químicos utilizados para as análises das contribuições dos grupos, com seus respectivos valores de entropias podem ser vistos na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Entropias absolutas dos alcanos líquidos

Alcanos	$S_l^o \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right)$ Literatura*
n-Pentano	265,3
n-Hexano	296,2
n-Heptano	327,3
n-Octano	360,5
n-Nonano	391,4
n-Decano	423,8
n-Undecano	454,7
n-Dodecano	486,5
n-Tridecano	518,9
n-Tetradecano	550,9
n-Pentadecano	582,1
n-Hexadecano	612,4

* (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

Primeiramente, os valores das contribuições de entropias do grupo (-CH₂-) foram analisados para alcanos líquidos, através da Equação 3.3.

$$\Delta_{S(CH_2)} = S_{Liq(C_nH_{2n+2})}^o - S_{Liq(C_{n-1}H_{2n})}^o \quad (3.3)$$

Sendo que, $S_{Liq(C_nH_{2n+2})}^o$ e $S_{Liq(C_{n-1}H_{2n})}^o$ são, respectivamente, valores de entropia absoluta, da literatura (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009), de um alcano com n carbonos e outro com n-1 carbonos. O termo Δ_S representa o valor da contribuição de entropia.

Posteriormente, com o valor médio das contribuições de entropias do grupo (-CH₂-), o valor da contribuição do grupo (-CH₃-) de alcanos lineares líquidos pôde ser estimado pela Equação 3.4.

$$\Delta_{S(CH_3)} = \frac{S_{Liq}^o - \sum \Delta_{S(CH_2)_m}}{2} \quad (3.4)$$

Onde, S_{Liq}^o é o valor de entropia absoluta da literatura (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009) e $\Delta_{S(CH_2)_m}$ é a contribuição média do grupo (-CH₂-).

Os valores de contribuições dos dois grupos dos alcanos foram analisados, utilizando a média e o desvio padrão dos valores de contribuições que foram encontrados a partir das Equações 3.3 e 3.4.

Portanto, a Equação 3.5 pôde ser escrita como representante da equação base para estimar a entropia absoluta dos alcanos líquidos.

$$S_l^o = 84,2 * n_{CH_3} + 31,7 * n_{CH_2} \quad (3.5)$$

Sendo que, n_{CH_3} e n_{CH_2} representam, respectivamente, o número do grupo (-CH₃) e (-CH₂-) presente na molécula em análise. E, os valores 84,2 e 31,7 J / (mol. K) são as contribuições médias para o grupo (-CH₃) e (-CH₂-), respectivamente.

3.2.2.2 – Método para eliminar lacunas da literatura em relação às entropias absoluta das fases gasosa e líquida

Analogamente à metodologia para estimar valores de contribuições de grupos de entalpias, no que diz respeito à utilização de uma equação base, as contribuições de entropias puderam ser estimadas. No entanto o modo de se chegar à equação base em cada um dos casos é diferente. Porém, como valores de entropias absolutas de líquidos são escassos, na literatura (LIDE, 1994; LINSTROM, 2008-2009; PERRY, 1997; YAWS, 1999), isto em relação aos Ésteres, principalmente, e também a outros compostos químicos que foram analisados neste trabalho, uma equação para estimar estas entropias foi deduzida.

Portanto, para casos de lacunas na literatura em relação às entropias de líquidos, a Equação 3.6 foi utilizada. A dedução e validação desta equação serão vistas no próximo capítulo desta dissertação.

$$S_l^o = S_g^o - \Delta S_{vap} + k'(\Delta H_{vap} - \Delta H_{f,g}^o + \Delta H_{f,l}^o) \quad (3.6)$$

Em que:

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} \quad (3.6.1)$$

$$k' \cong \frac{\ln\left(\frac{T_b}{T^0}\right)}{(T_b - T^0)} \quad (3.6.2)$$

Como pode ser visto a equação 3.6 é função da entalpia de formação das fases líquidas e gasosas, $\Delta H_{f,l}^o$ e $\Delta H_{f,g}^o$, da entalpia de vaporização, $\Delta H_{vap}(T_b)$, da entropia absoluta na fase gasosa, $S_{gás}^o$, e da temperatura de ebulição, T_b . Portanto para estimar o valor da entropia da fase líquida, precisa-se dos valores de todas estas propriedades termodinâmicas. Neste caso, utilizaram-se valores experimentais ou valores estimados pelo método de Joback e Reid (1987).

No caso da entropia da fase gasosa, o método de Joback e Reid (1987) foi utilizado de maneira indireta e somente quando não foram encontrados dados na literatura (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009). Como o método desses autores estima, além de outras propriedades, valores de energias de Gibbs de formação e entalpias de formação da fase gasosa, o valor da entropia pôde ser calculado pela relação termodinâmica, que já foi descrita anteriormente (Equação 2.56).

3.2.1.4-Metodologia de análise dos grupos de entropias

Com os valores de contribuições para as entropias dos grupos ($-\text{CH}_3$) e ($-\text{CH}_2-$), os outros grupos moleculares, da Tabela 3.1, puderam ser estimados. Estas estimativas foram realizadas através da diferença entre valores calculados pela Equação 3.5 (equação base) e valores de entropias absolutas de líquidos, que podem

ser da literatura (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009) ou estimados pela Equação 3.6.

Como exemplo, a análise da contribuição do grupo (-OH) dos alcoóis pode ser vista na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Análise do grupo (-OH)

Alcoóis	<i>Grupo (-OH)</i>		$\Delta_S \left(\frac{J}{mol.K} \right)$
	$S_i^0 \left(\frac{J}{mol.K} \right)$		
	Equação 3.5	Literatura*	
Etanol	116,2	160,7	44,5
1-Propanol	148,1	192,8	44,7
1-Butanol	180	228,0	48,0
1-Pentanol	211,9	258,9	47,0
1-Hexanol	243,8	287,4	43,6
	<i>Média</i>		<i>-45,6 ± 1,9</i>

* (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

Nas análises da Tabela 3.5, a média e o desvio padrão foram utilizados para estimar o valor da contribuição de entropia do grupo (-OH).

Para as análises dos grupos da Tabela 3.1, a média aritmética e o desvio padrão também foram utilizados, tanto para encontrar as contribuições de entalpias quanto para as análises de entropias.

3.2.3-Energia de Gibbs

Como já descrito, a literatura (LIDE, 1994; LINSTROM, 2008-2009; PERRY, 1997; YAWS, 1999) é pobre em dados de Energia de Gibbs de formação padrão de ésteres e ácidos carboxílicos na fase líquida. Portanto neste trabalho, essa propriedade foi estimada para a fase líquida, através da relação termodinâmica entre entalpia, entropia e energia de Gibbs.

Com a Equação 2.56, a energia de Gibbs de formação padrão foi estimada usando os valores de entalpia de formação e entropia absoluta que foram estimados por

meio de contribuições de grupos, conforme metodologias explicadas nos itens anteriores deste capítulo.

3.3 - AFERIÇÕES DOS RESULTADOS (EQUILÍBRIO QUÍMICO)

3.3.1 – Estimativa das frações molares no equilíbrio

Para atingir o objetivo deste trabalho, que é estimar as composições de equilíbrio das espécies químicas de reações de esterificação, a constante de equilíbrio foi estimada, através da energia de Gibbs da reação, pela Equação 2.60. Sendo que as energias de Gibbs das reações foram estimadas pelas energias de Gibbs de formação previstas pelos métodos de contribuições de grupos deste trabalho.

$$\ln K = \frac{-\Delta G_r^o}{RT} \quad (2.60)$$

Em seguida, as composições de equilíbrio puderam também ser estimadas, pela Equação (2.65).

$$K = \prod_i (x_i \gamma_i)^{\nu_i} \quad (2.65)$$

A idealidade das soluções, para os compostos que envolvem as reações de esterificação para a produção do biodiesel, pode ser analisada por métodos contribuições de grupos. Nesta dissertação, o método utilizado foi o do UNIFAC (*UNI*versal *F*unctional *A*ctivity *C*oefficient), na sua versão original.

Para casos em que as soluções no equilíbrio representem uma solução ideal, os coeficientes de atividade (γ_i), são aproximadamente iguais à unidade e também neste caso foram realizadas estimativas das frações molares no equilíbrio.

3.3.2 - Validação da metodologia para estimar as composições de equilíbrio

Com o objetivo de validar a metodologia para se chegar às composições de equilíbrio de reações de esterificação, utilizou-se dados experimentais de composição de equilíbrio de trabalhos da literatura (KIRBASLAR, 2001; LIU, 2006; OKAMOTO, 1993; PARIDA, 2007). Os autores destes trabalhos estudaram, entre outros assuntos, as cinéticas de reações de esterificação, onde mostravam as conversões de equilíbrio dos ácidos carboxílicos participantes das reações. Através dessas conversões, as composições no equilíbrio de todos os outros componentes das reações foram estimadas e utilizadas para comparar com a metodologia apresentada nesta dissertação.

Os dados das reações de esterificação obtidos a partir dos trabalhos citados podem ser vistos na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Condições reacionais experimentais de reações de esterificação com diferentes ácidos e alcoóis de vários autores

Ácidos	Alcoóis	t (h)	(ácido: álcool)	T(K)	Conversão (%) de equilíbrio do ácido
Fórmico ¹	n-Butanol	4	1:16	371,15	95,1
Acético ²	Metanol	11	1:2	333,15	81,0
Acético ³	Etanol	6	1:2	353,00	75,0
Acético ¹	n-Butanol	4	1:16	371,15	91,5
Propanóico ¹	n-Butanol	4	1:16	371,15	86,0
Oléico ⁴	Etanol	7	1:4	353,00	88,0

¹(PARIDA; MALLICK, 2007); ²(LIU; LOTERO; GOODWIN, 2006); ³(KIRBASLAR; BAYKAL; DRAMUR, 2001); ⁴(OKAMOTO et al., 1993).

3.3.3- Simulações de reações de esterificação de ácidos graxos

As simulações das reações de esterificação dos ácidos esteárico, oléico, linoléico e linolênico foram realizadas, através do método para estimativa das composições no equilíbrio descrito neste capítulo.

Os reagentes utilizados para as simulações foram o etanol e o metanol. Com isso, analisou-se a influência do tipo de álcool na conversão dos ácidos. Além disso, o aumento do número de ligações duplas na estrutura dos ácidos carboxílicos foi analisado.

A influência de parâmetros como a temperatura e razão molar ácido: álcool nas reações, também foram objetos de estudo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE LÍQUIDOS POR CONTRIBUIÇÕES DE GRUPOS

Neste trabalho uma equação para estimar, por meio de contribuições de grupos, entalpias de formação na fase líquida e no estado padrão de componentes das reações de esterificação e transesterificação foi desenvolvida. Para isto, primeiramente, desenvolveu-se uma equação base para estimar entalpias de formação de alcanos líquidos, que teve como ponto de partida a Equação 3.1, que mostra que a entalpia de vaporização de um composto químico é aproximadamente igual à diferença entre as entalpias de formação das fases gasosa e líquida deste composto.

Para verificar a validade da Equação 3.1 para alcanos líquidos, na Tabela 4.1 encontram-se as entalpias de vaporização destes compostos comparadas com a diferença entre as suas entalpias de formação das fases gasosa e líquida.

Tabela 4.1 – Valores de entalpias no estado padrão de alcanos líquidos lineares

Alcanos	Dados da Literatura* em kJ/mol	
	$(\Delta H_{f,g}^0 - \Delta H_{f,l}^0)$	ΔH_{vap}^0
n-Pentano	26,7	26,4
n-Hexano	31,7	31,5
n-Heptano	36,6	36,5
n-Octano	41,6	41,6
n-Nonano	46,4	46,4
n-Decano	51,3	51,3
n-Undecano	56,9	56,4
n-Dodecano	61,2	61,3

* (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

A partir da Equação 3.1 para alcanos líquidos, os valores das contribuições de entalpia (Δ_H) dos grupos (-CH₂-) e (-CH₃) foram encontrados e a dedução desses valores será mostrada no item (4.1.1).

4.1.1 – Análise das contribuições de entalpia dos grupos (-CH₂-) e (-CH₃)

A Equação do método de Joback e Reid (1987) para estimar as entalpias de formação da fase gasosa ($\Delta H_{f,g}^0$) e a equação com base em um método regressivo utilizando a entalpia de vaporização (ΔH_{vap}^0), ambas em função do número de grupos (-CH₂-) e (-CH₃), são mostradas nas equações 4.1 e 4.2, respectivamente.

$$\Delta H_{f,g}^0 = 68,29 + (-76,45 * n_{CH_3}) + (-20,64 * n_{CH_2}) \quad (4.1)$$

$$\Delta H_{vap}^0 = 4,96 * (n_{CH_3} + n_{CH_2}) + 1,74 \quad (4.2)$$

Sendo que, n_{CH_2} e n_{CH_3} representam o número de grupos (-CH₂-) e (-CH₃) existentes em um determinado alcano.

Para encontrar a Equação 4.2, realizou-se uma regressão linear dos dados de entalpia de vaporização da Tabela 4.1 em função do número de carbonos do alcano correspondente. A Equação 4.3 mostra a equação linear encontrada.

$$\Delta H_{vap}^0 = 4,96n_C + 1,74 \quad (4.3)$$

Onde, o número de carbonos foi substituído pelos dois grupos característicos dos alcanos ($n_C = n_{CH_3} + n_{CH_2}$), conforme se observa na Equação 4.2.

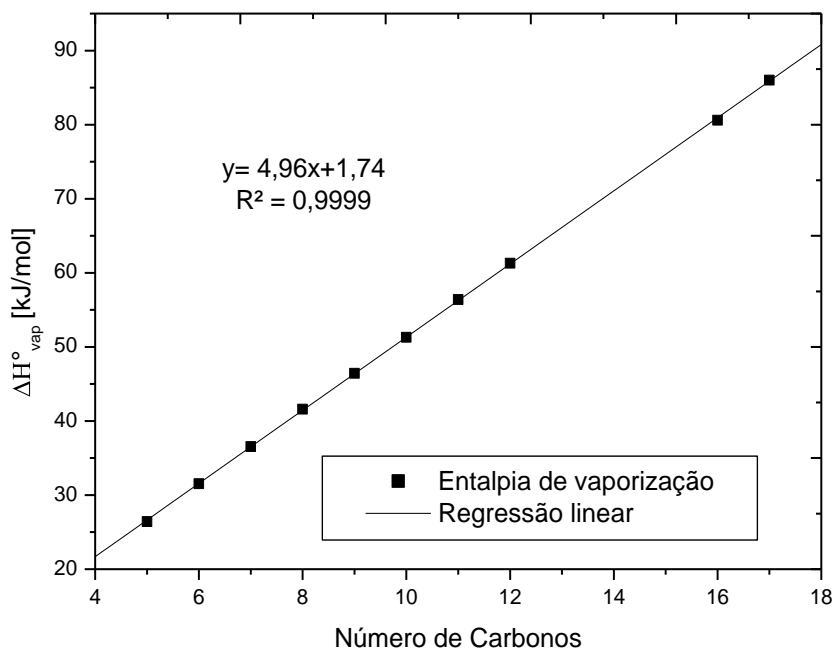


Figura 4.1 - Entalpia de vaporização dos alcanos líquidos lineares em função do número de carbonos

Então, substituindo as Equações 4.1 e 4.2 na Equação 3.1, chegou-se à Equação Base para estimar a entalpia de formação de alcanos líquidos no estado padrão, que é a Equação 3.2.

$$\Delta H_{f,l}^0 = 66,6 - 81,4 * (n_{CH_3}) - 26,4 * (n_{CH_2}) \quad (3.2)$$

Logo, da Equação 3.2 temos os valores das contribuições de entalpia (Δ_H) dos grupos (-CH₃) e (-CH₂-), que são -81,4 e -26,4, respectivamente. A aplicação desta equação na estimativa da entalpia dos alcanos líquidos pode ser vista na Tabela 4.2, que mostra a comparação entre os valores estimados pela Equação 3.2 e os valores experimentais da literatura.

Tabela 4.2 – Comparação entre entalpias de formação estimadas e experimentais dos alcanos líquidos lineares

Dados em kJ/mol			
Alcanos	Eq. (3.2)	Literatura*	Desvio** (%)
n-Pentano	-175,5	-173,5	1,2
n-Hexano	-201,9	-198,7	1,6
n-Heptano	-228,4	-224,4	1,8
n-Octano	-254,8	-250,3	1,8
n-Nonano	-281,2	-274,7	2,4
n-Decano	-307,6	-301,0	2,2
n-Undecano	-334,0	-327,2	2,1
n-Dodecano	-360,5	-352,1	2,4
n-Tridecano	-386,9	-377,7	2,4
n-Tetradecano	-413,3	-403,3	2,5
n-Pentadecano	-439,7	-428,8	2,5
n-Hexadecano	-466,1	-456,3	2,2

*(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009); **Desvio (%) = $\left(\frac{\text{Eq.(3.2)}-\text{Literatura}}{\text{Literatura}}\right) * 100$

Como pode ser visto na Tabela 4.2, os desvios são menores que 2,6 %, portanto, a equação 3.2 pode ser utilizada para estimar a entalpia de formação da fase líquida dos alcanos. Os dados dessa Tabela foram representados na Figura 4.2 para mostrar os desvios dos valores estimados em relação aos experimentais.

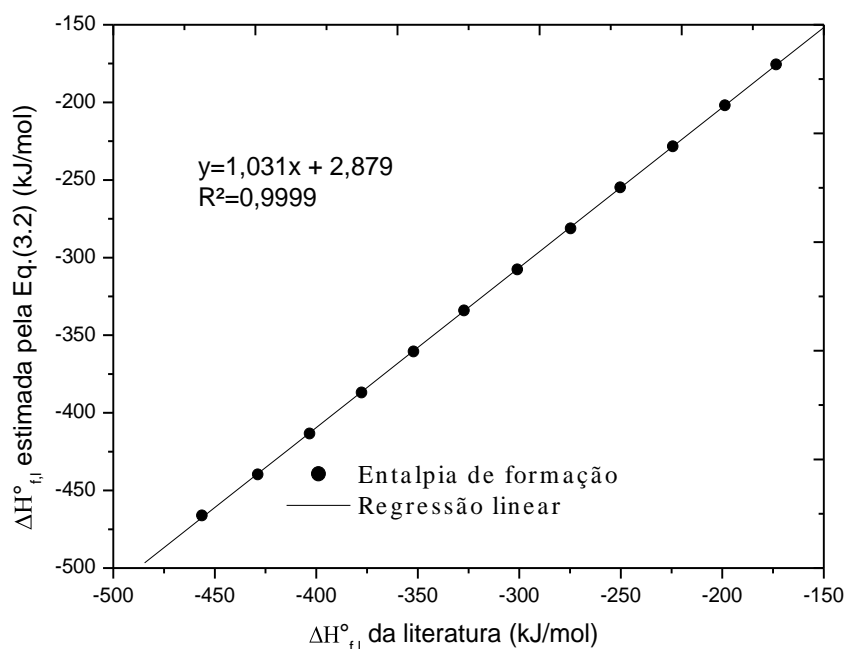


Figura 4.2 - Comparação entre entalpias de formação dos alcanos líquidos lineares da Tabela 4.2

Sendo assim, os valores das contribuições dos grupos (-CH₃) e (-CH₂-) serão utilizados para encontrar os valores das contribuições de entalpia dos outros grupos, tais como: (>CH-), (-COO-), (-COOH), dentre outros que serão mostrados ainda neste capítulo.

4.1.2 – Análise das contribuições de entalpias do grupo (> CH-)

A contribuição de entalpia (Δ_H) do grupo (>CH-) foi estimada utilizando alcanos ramificados. De posse dos dados experimentais de entalpias de formação padrão da fase líquida para cada alcano da Tabela 4.3, os valores das contribuições desse grupo para cada uma das moléculas foram estimados e a média desses valores foi utilizada para representar a contribuição geral do grupo (>CH-).

A contribuição entálpica de cada substância da Tabela 4.3 foi encontrada subtraindo o valor da entalpia de formação experimental do valor da entalpia, relacionada aos grupos (-CH₃) e (-CH₂-), estimada pela Equação 3.2. Tal procedimento foi realizado, com algumas exceções, para encontrar as contribuições dos demais grupos químicos deste trabalho.

Tabela 4.3 – Análise da contribuição de entalpia do grupo (>CH-)

Alcanos Ramificados	Grupo (>CH-)	
	$\Delta H_{f,l}^0$ (kJ/mol)	Δ_H (kJ/mol)
	Literatura*	
3-Metil-pentano	-202,0	28,5
3-Metil-hexano	-227,4	29,5
2,3-Dimetil-pentano	-233,5	26,0
2-Metil-butano	-178,2	25,9
	<i>Média</i>	27,5 ± 1,8

* (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

Conforme visto na Tabela 4.3, a média encontrada foi de 27, 5 kJ/mol com um desvio padrão de 1,8.

4.1.3 - Análise das contribuições de entalpias dos grupos ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$) E ($-\text{HC}=\text{CH}-$)

Visando encontrar as contribuições de entalpias para os grupos ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$) e ($-\text{HC}=\text{CH}-$), dados experimentais de entalpia de formação de alcenos foram utilizados. Com as análises das contribuições de entalpias para estes dois grupos encontraram-se os valores médios, que são 22,2 kJ/mol e 67,9 kJ/mol, respectivamente, mostrados nas Tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.4 – Análise da contribuição de entalpia do grupo ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$)

Alcenos	<i>Grupo ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$)</i>	
	$\Delta H_{f,l}^0$ (kJ/mol)	Δ_H (kJ/mol)
	Literatura*	
1-Penteno	-49,0	18,6
1-Hexeno	-73,0	21,1
1-Hepteno	-97,7	22,8
1-Dodeceno	-226,2	26,4
	<i>Média</i>	22,2 ± 3,3

*(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

Tabela 4.5 – Análise da contribuição de entalpia do grupo ($-\text{HC}=\text{CH}-$)

Alcenos	<i>Grupo ($-\text{HC}=\text{CH}-$)</i>	
	$\Delta H_{f,l}^0$ (kJ/mol)	Δ_H (kJ/mol)
	Literatura*	
Cis-2-penteno	-53,4	69,2
Trans-2-penteno	-58,2	64,4
Cis-2-hexeno	-79,2	69,8
Trans-2-hexeno	-82,6	66,4
Cis-3-hepteno	-104,6	70,8
Trans-3-hepteno	-108,4	67,0
	<i>Média</i>	67,9 ± 2,4

*(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

Neste trabalho não foi diferenciado os valores das contribuições de entalpias dos isômeros cis-trans.

4.1.4 – Análise das contribuições de entalpia do grupo (-COO-)

A contribuição entálpica do grupo (-COO-) foi analisada com ésteres de três ácidos carboxílicos diferentes, que são: ácido acético, ácido propanóico e ácido butanóico.

A estimativa dessa contribuição pode ser vista na tabela 4.6, cujo valor médio encontrado foi -351,3 kJ/mol.

Tabela 4.6 – Análise da contribuição de entalpia do grupo (-COO-)

Alcenos	<i>Grupo (-COO)</i>	
	$\Delta H_{f,l}^0$ (kJ/mol)	
	Literatura*	Δ_H (kJ/mol)
Acetato de Metila	-445,9	-349,7
Propionato de Metila	-471,1	-348,4
Propionato de n-Butila	-555,2	-353,3
Butirato de Metila	-497,1	-348,0
Butirato de Etila	-528,4	-352,9
Propionato de n-Propila	-530,9	-355,4
	<i>Média</i>	-351,3 ± 3,0

* (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

4.1.5 – Análise das contribuições de entalpia do grupo (HCOO-)

A contribuição de entalpia do grupo (HCOO-) foi analisada na Tabela 4.7. O valor médio encontrado foi de -374,2 ± 2,8 kJ/mol.

Tabela 4.7 – Análise da contribuição de entalpia do grupo (HCOO-)

<i>Grupo (HCOO-)</i>		
Ésteres de Ácidos Fórmicos	$\Delta H_{f,l}^0$ (kJ/mol)	Δ_H (kJ/mol)
	DIPPR*	
Formiato de metila	-386,1	-371,3
Formiato de n-propila	-445,2	-377,6
Formiato de n-butila	-469,2	-375,2
Formiato de n-pentila	-493,3	-372,8
<i>Média</i>		-374,2 ± 2,8

* (VATANI, 2007)

4.1.6 – Análise das contribuições de entalpia do grupo (-COOH)

O grupo carboxila (-COOH) apresentou uma contribuição média de entalpia com valor igual a -464,0 kJ/mol, conforme mostra a tabela 4.8. Para a análise, oito dados experimentais de entalpia de formação de ácidos carboxílicos foram utilizados.

Tabela 4.8 – Análise da contribuição de entalpia do grupo (-COOH) em ácidos carboxílicos lineares

<i>Grupo (-COOH)</i>		
Ácidos Carboxílicos	$\Delta H_{f,l}^0$ (kJ/mol)	Δ_H (kJ/mol)
	Literatura*	
Ácido acético	-483,5	-468,7
Ácido propanóico	-510,8	-469,6
Ácido butanóico	-533,9	-466,3
Ácido pentanóico	-558,9	-464,8
Ácido hexanóico	-581,8	-461,3
Ácido heptanóico	-608,5	-461,6
Ácido octanóico	-634,8	-461,5
Ácido nonanóico	-658,0	-458,3
<i>Média</i>		-464,0 ± 3,9

* (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

4.1.7 – Análise das contribuições de entalpia do grupo (HCOOH)

A contribuição do grupo do ácido fórmico, (HCOOH) foi prevista, utilizando três dados experimentais de entalpia de formação padrão na fase líquida para este ácido.

Sendo assim, na Tabela 4.9 encontra-se registrado a contribuição de entalpia prevista para o grupo (HCOOH) que é $-491,7 \pm 0,4$ kJ/mol.

Tabela 4.9 – Análise da contribuição de entalpia do ácido fórmico

<i>Grupo (HCOOH)</i>		
	$\Delta H_{f,l}^0$ (kJ/mol)	Δ_H (kJ/mol)
	Literatura*	
Ácido Fórmico	-425,1	-491,7
	-425,5	-492,1
	-424,8	-491,4
<i>Média</i>		$-491,7 \pm 0,4$

* (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

4.1.8 – Análise das contribuições de entalpia dos grupos (-OH) e (>CHOH)

Com o objetivo de estimar a entalpia de formação dos alcoóis, a hidroxila (-OH) foi analisada de acordo com a sua posição na cadeia do álcool. Assim, obtiveram-se duas contribuições de entalpias. Uma para a hidroxila do álcool primário (-OH), cujo valor estimado foi de $-234,6 \pm 2,0$ kJ/mol, que se encontra na Tabela 4.11, e outra para a hidroxila do álcool secundário (>CHOH), com valor previsto na Tabela 4.10 de $-217,0 \pm 2,2$ kJ/mol.

Tabela 4.10 – Contribuições entálpicas do grupo (>CHOH)

Alcoóis	<i>Grupo (>CHOH)</i>	
	$\Delta H_{f,l}^0$ (kJ/mol)	Δ_H (kJ/mol)
	Literatura*	
2-Butanol	-342,7	-220,1
2-Pentanol	-392	-216,2
2-Hexanol	-416,9	-216,6
2-Heptanol	-365,2	-215,1
	<i>Média</i>	-217,0 ± 2,2

* (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

Tabela - 4.11 – Contribuições entálpicas do Grupo (-OH)

Alcoóis	<i>Grupo (-OH)</i>	
	$\Delta H_{f,l}^0$ (kJ/mol)	Δ_H (kJ/mol)
	Literatura*	
Etanol	-276,0	-234,8
1-Propanol	-302,5	-234,9
1-Butanol	-328,0	-234,0
1-Hexanol	-377,5	-234,7
	<i>Média</i>	-234,6 ± 2,0

* (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

4.1.9 – Análise da contribuição de entalpia da água (HOH)

A contribuição do grupo da água (HOH), que pode ser aplicada à Equação 4.4, do próximo item, para estimar a entalpia de formação de líquidos, foi de -352,4 kJ/mol. Este valor foi obtido a partir do valor experimental de ($\Delta H_{f,l}^0$) publicado na literatura (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009), que é -285,8 kJ/mol.

Como a água não possui os grupos (-CH₂-) e (CH₃-), a Equação 3.2 é igual ao valor constante 66,6. Portanto, o valor da contribuição do grupo foi estimado subtraindo o valor experimental do valor obtido pela Equação 3.2, conforme descrito na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Análise da contribuição de entalpia da água (HOH)

Água	Grupo (HOH)		Δ_H (kJ/mol)
	$\Delta H_{f,l}^0$ (kJ/mol)		
	Eq. (3.2)	Literatura*	
	66,6	-285,8	-352,4

* (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

4.1.10 – Equação geral para estimar entalpias de formação padrão de líquidos

Os valores estimados das contribuições dos grupos para as entalpias podem ser resumidos na Tabela 4.13. Tais valores, quando aplicados à equação geral (Equação 4.4) podem ser usados para estimar os valores de entalpias de formação da fase líquida dos compostos químicos que possuem em suas estruturas os grupos listados na Tabela 4.13.

$$\Delta H_{f,l}^0 = 66,6 + \sum_i n_i \Delta_H \quad (4.4)$$

Na Equação 4.4, n_i representa o número de grupos do tipo i presentes na molécula e Δ_H é o valor da contribuição de entalpia referente a este tipo de grupo.

Tabela 4.13 – Contribuições de grupos para entalpias de formação na fase líquida

Grupos	Δ_H (kJ/mol)
-CH ₃	-81,4
-CH ₂ -	-26,4
-HC=CH-	67,9
>CH-	27,5
H ₂ C=CH-	22,2
-COO-	-351,3
HCOO-	-374,2
-COOH	-464,0
HCOOH	-491,7
-OH	-234,6
>CHOH	-217,0
HOH	-352,4

As entalpias de formação ($\Delta H_{f,l}^o$) foram estimadas para 59 substâncias químicas, cujas funções orgânicas são: álcool, ácido carboxílico e éster. Os desvios dos valores previstos pela Equação 4.4 em relação aos valores tabelados estão descritos na Tabela 4.14. A média aritmética dos desvios relativos encontrados para as espécies químicas testadas foi de $-1,0 \pm 3,2$ %.

Tabela 4.14–Comparação entre entalpias de formação estimadas e da Literatura de compostos químicos com cadeias lineares

Substâncias Químicas	$\Delta H_{f,l}^o \left(\frac{kJ}{mol} \right)$		Desvio (%)**
	Literatura*	Eq. (4.4)	
Ácido Fórmico	-425,5	-425,1	-0,1
Ácido Acético	-483,5	-478,8	-1,0
Ácido Propanóico	-510,8	-505,2	-1,1
Ácido Butanóico	-533,9	-531,6	-0,4
Ácido Pentanóico	-558,9	-558	-0,2
Ácido Hexanóico	-581,8	-584,4	0,4
Ácido Heptanóico	-608,5	-610,8	0,4
Ácido Octanóico	-634,8	-637,2	0,4
Ácido Nonanóico	-658,0	-663,6	0,9
Ácido Decanóico	-714,1	-690	-3,4
Ácido Undecanóico	-736,2	-716,4	-2,7
Ácido Dodecanóico	-775,1	-742,8	-4,2
Ácido Tridecanóico	-807,2	-769,2	-4,7
Ácido Tetradecanóico	-834,1	-795,6	-4,6
Ácido Hexadecanóico	-848,4	-848,4	0,0
Ácido Heptadecanóico	-924,4	-874,8	-5,4
Ácido Nonadecanóico	-984,1	-927,6	-5,7
Ácido Eicosanóico	-1012,6	-954	-5,8
Ácido Esteárico	-947,2	-901,2	-4,9
Ácido Oléico	-764,8	-780,5	2,1
Ácido Linolênico	-508,8	-539,1	6,0
Ácido Linolêico	-634,7	-659,8	4,0
Ácido Fumárico	-810,2	-793,5	-2,1
Metanol	-238,4	-249,4	4,6
Etanol	-276,0	-275,8	-0,1
1-Propanol	-302,5	-302,2	-0,1
Iso-propanol	-317,0	-313,2	-1,2
1-Butanol	-328,0	-328,6	0,2
2-Butanol	-342,0	-339,6	-0,7
1-Pentanol	-351,6	-355	1,0
2-Pentanol	-365,2	-366	0,2
1-Hexanol	-377,5	-381,4	1,0
2-Hexanol	-392,0	-392,4	0,1

Tabela 4.14 - continuação

Substâncias Químicas	$\Delta H_{f,l}^{\circ} \left(\frac{kJ}{mol} \right)$		Desvio (%)**
	Literatura*	Eq. (4.4)	
1-Heptanol	-403,4	-407,8	1,1
1-Nonanol	-453,6	-460,6	1,5
1-Decanol	-478,1	-487	1,9
1-Undecanol	-504,9	-513,4	1,7
2-Heptanol	-416,9	-418,8	0,5
1-Dodecanol	-528,5	-539,8	2,1
1,2-Butanodiol	-523,8	-519,2	-0,9
1,3-Butanodiol	-501,0	-519,2	3,6
Glicerol	-669,6	-672,4	0,4
Acetato de Metila	-445,9	-447,5	0,4
Acetato de Etila	-480,6	-473,9	-1,4
Acetato de Butila	-529,2	-526,7	-0,5
Propionato de Metila	-471,1	-473,9	0,6
Propionato de Propila	-530,9	-526,7	-0,8
Propionato de Etila	-505,6	-500,3	-1,0
Propionato de Butila	-555,2	-553,1	-0,4
Butirato de metila	-497,1	-500,3	0,6
Butirato de Etila	-528,4	-526,7	-0,3
Butirato de Propila	-567,8	-553,1	-2,6
Butirato de Butila	-590,4	-579,5	-1,8
Trioleína	-2193,7	-2161,9	-1,4
Triacetato de Glicerina	-1330,8	-1256,8	-5,6
Oleato de Etila	-775,8	-775,6	0,0
Oleato de Metila	-727,6	-749,2	3,0
Linoleato de Metila	-604,9	-628,5	3,9
Linolenato de Metila	-492,7	-507,8	3,1
<i>Média aritmética dos desvios</i>			-0,3

$$*(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009); **Desvio (\%) = \left(\frac{Eq.(4.4) - Literatura}{Literatura} \right) * 100$$

Os dados da Tabela 4.14 podem ser vistos na Figura 4.3, cuja abscissa representa os valores de entalpias da literatura e a ordenada os valores estimados neste trabalho. Nesta Figura, percebe-se que os pontos se ajustam bem à equação linear ($R^2 = 0,9965$), comprovando a média dos desvios relativos de -0,3 %, uma vez que os dados estão bem próximos à reta.

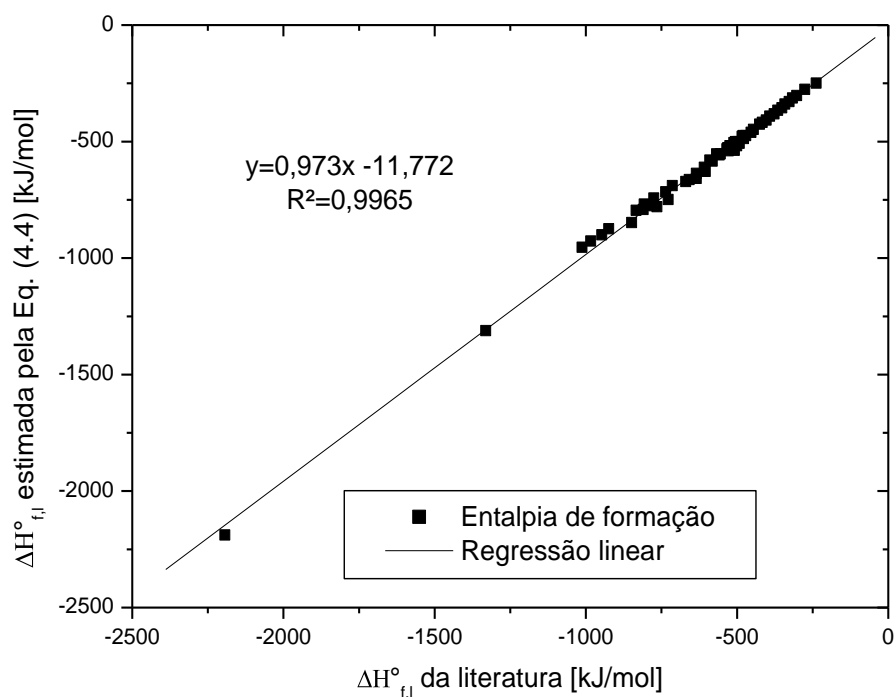


Figura 4.3 - Comparação entre dados de entalpias de formação dos compostos listados na Tabela 4.14.

4.2 – ESTIMATIVAS DE ENTROPIAS ABSOLUTAS DAS FASES, GASOSA E LÍQUIDA

Os dados de entropias absolutas das fases gasosa e líquida no estado padrão para algumas substâncias químicas, principalmente os ésteres e ácidos carboxílicos de cadeias grandes são escassos na literatura (LIDE, 1994; LINSTROM, 2008, 2009; YAWS, 1999;). Portanto, para suprir essas lacunas, o método de Joback e Reid (1987) foi utilizado para estimar as entropias da fase gasosa (Item 4.2.1). As entropias da fase líquida foram estimadas por uma equação deduzida no Item 4.2.2.

4.2.1 - Equação para cálculo de entropias absolutas da fase gasosa

Como Joback e Reid (1987) possuem métodos de contribuições de grupos para estimar, além de outras propriedades físico-químicas, entalpias de formação e energia de Gibbs de formação, as entropias absolutas de substâncias químicas na fase gasosa puderam ser estimadas a partir da Equação 2.56, a qual escrita para a fase gasosa no estado padrão, tem a seguinte forma (Equação 4.5):

$$\Delta G_{f,g}^o = \Delta H_{f,g}^o - 298,15 * \Delta S_{f,g}^o \quad (4.5)$$

Sendo que, $\Delta G_{f,g}^o$ é a energia de Gibbs de formação padrão na fase gasosa e $\Delta H_{f,g}^o$ é a entalpia de formação padrão na fase gasosa.

Logo, a partir da entropia de formação padrão na fase gasosa ($\Delta S_{f,g}^o$), estimada pela Equação 4.5, a entropia absoluta padrão na fase gasosa (S_g^o) pôde ser prevista pela Equação 4.6.

$$S_g^o = \Delta S_{f,g}^o + n_c(5,74) + (n_H/2) * 130,57 + (n_O/2) * 205,04 \quad (4.6)$$

Sendo que, S_g^o é estimado em J/ (mol. K) e n_c , n_H e n_O são, respectivamente, os números de carbonos, hidrogênio e oxigênio presentes em uma determinada substância química.

Os valores constantes, 5,74, 130,57 e 205,04 J/ (mol. K), da Equação 4.6 referem-se às entropias absolutas gasosas no estado padrão do carbono, hidrogênio e oxigênio, respectivamente. Tais valores foram extraídos da literatura (LINSTROM, MALLARD, 2008, 2009).

As estimativas de entropias da fase gasosa foram comparadas com dados tabelados de alcanos, ácidos carboxílicos, ésteres e alcoóis. A média aritmética dos

desvios encontrados foi de $-0,24\%$. Estas comparações podem ser vistas na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Estimativa das entropias absolutas da fase gasosa no estado padrão

Substâncias	$S_g^0 \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right)$		Desvio (%)**
	Literatura*	Equação 4.6	
n-Pentano	347,8	350,2	0,69
n-Hexano	388,8	389,0	0,05
n-Octano	467,0	466,7	-0,06
n-Nonano	506,5	505,6	-0,18
n-Decano	545,8	544,0	-0,33
n-Undecano	583,6	583,0	-0,10
n-Dodecano	622,5	622,1	-0,06
n-Tridecano	661,5	661,0	-0,08
n-Tetradecano	700,4	699,9	-0,07
n-Pentadecano	738,9	738,0	-0,12
n-Hexadecano	778,3	777,6	-0,09
Acetato de Etila	362,8	362,6	-0,06
Ácido acético	282,8	286,8	1,41
Ácido Butanóico	353,3	364,5	3,17
Ácido Pentanóico	439,8	403,4	-8,28
2-Butanol	355,4	352,8	-0,73
2-Pentanol	392,0	391,4	-0,15
Propanol	322,5	323,6	0,34
Hexanol	439,7	439,9	0,05
<i>Média dos desvios relativos</i>			-0,24

$$*(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009); **Desvio (\%) = \left(\frac{Eq.(4.6) - Literatura}{Literatura} \right) * 100$$

Os desvios apresentados na Tabela 4.15 foram mostrados na Figura 4.4, onde pode ser visto que um dos pontos, que é o do ácido pentanóico, tem um desvio maior em relação à Equação linear que representa todos os pontos.

As estimativas realizadas pelo método de Joback e Reid (1987) levam em consideração a simplificação de gás ideal. Como os ácidos carboxílicos formam dímeros, essa simplificação pode ter contribuído para os desvios maiores, mostrados na Tabela 4.15, relacionados a esse grupo químico.

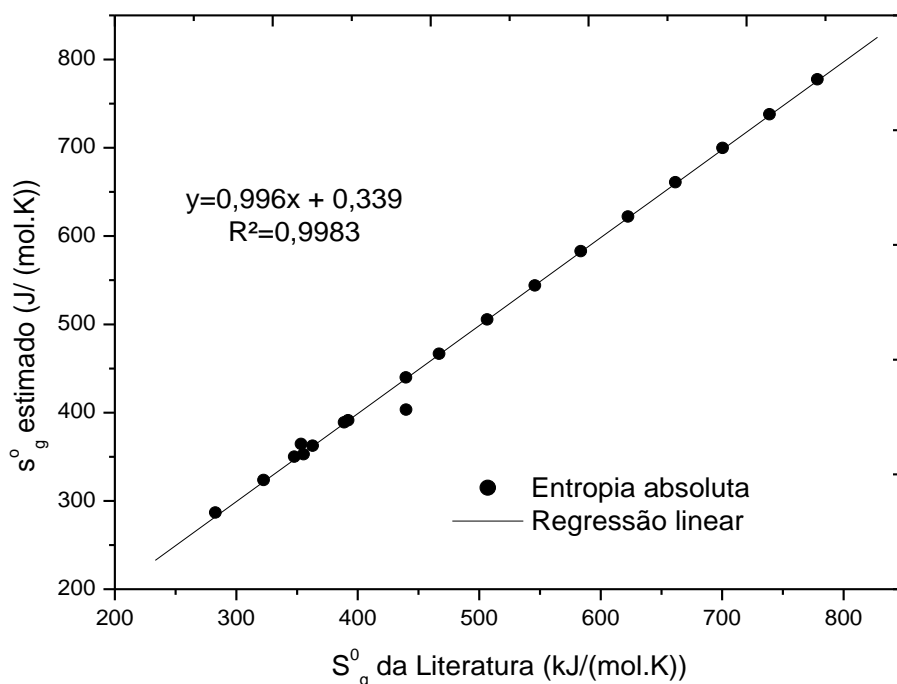


Figura 4.4 - Comparação entre dados de entropias absolutas na fase gasosa dos compostos listados na Tabela 4.15.

4.2.2 - Equação para cálculo de entropias absolutas da fase líquida

Considerando um processo a pressão constante, a partir das Equações 2.14 e 2.15 do Capítulo 2, pôde-se deduzir uma equação para calcular entropias absolutas de compostos químicos na fase líquida.

A integral da Equação 2.14 foi resolvida para a fase líquida (Equação 4.6) e para a fase gasosa (Equação 4.7), considerando C_p como um calor específico médio e partindo de um estado de referência, T^o , até a temperatura de ebulição normal, T_b .

$$H_l = H_l^o + \overline{C_{p_l}} (T_b - T^o) \quad (4.6)$$

$$H_g = H_g^o + \overline{C_{p_g}} (T_b - T^o) \quad (4.7)$$

Sabe-se que a entalpia de formação de um composto químico é a variação da entalpia da reação de formação deste composto a partir de suas espécies elementares, na sua forma mais abundante, segundo equações 4.8 e 4.9.

$$\Delta H_{f,l}^o = H_l^o - \sum H_{elementos}^o \quad (4.8)$$

$$\Delta H_{f,g}^o = H_g^o - \sum H_{elementos}^o \quad (4.9)$$

Como as somatórias das Equações 4.8 e 4.9 são iguais a zero, pois as entalpias de elementos químicos simples são nulas, as entalpias de formação destas duas equações são iguais às entalpias absolutas das respectivas fases, gasosa ou líquida. Portanto, substituindo a Equação 4.8 na Equação 4.6 e a Equação 4.9 na Equação 4.7 e, posteriormente, subtraindo a Equação 4.7 da Equação 4.6, chega-se à Equação 4.10.

$$\Delta H_{vap} = \Delta H_{f,g}^o - \Delta H_{f,l}^o + \overline{\Delta C_{p,g,l}} (T_b - T^o) \quad (4.10)$$

Onde $\Delta H_{f,g}^o$ e $\Delta H_{f,l}^o$ são, respectivamente, as entalpias de formação padrão das fases gasosa e líquida, ΔH_{vap} é a entalpia de vaporização na temperatura de ebulição normal e $\overline{\Delta C_{p,g,l}}$ é a diferença entre os calores específicos médios das duas fases, gasosa e líquida.

Igualmente ao caso da entalpia, porém partindo da Equação 2.15 e considerando um processo a pressão constante, chegou-se à equação 4.13. As etapas estão descritas pelas Equações 4.11 e 4.12.

$$S_g = S_g^o + \overline{C_{p,g}} \ln \left(\frac{T_b}{T^o} \right) \quad (4.11)$$

$$S_l = S_l^o + \overline{C}_{P_l} \ln\left(\frac{T_b}{T^o}\right) \quad (4.12)$$

$$\Delta S_{Vap} = \Delta S_g^o - \Delta S_l^o + \overline{\Delta C}_{P_{g,l}} \ln\left(\frac{T_b}{T^o}\right) \quad (4.13)$$

Finalmente, substituindo $(\overline{\Delta C}_{P_{g,l}})$ da Equação 4.13 na Equação 4.10, ou vice-versa, chega-se a uma expressão matemática para estimar a entropia absoluta padrão da fase líquida, que é a Equação 4.14, em que ΔS_{Vap} é a entropia de vaporização a T_b .

$$S_l^o = S_g^o - \Delta S_{Vap} + k'(\Delta H_{Vap} - \Delta H_{f,g}^o + \Delta H_{f,l}^o) \quad (4.14)$$

Onde:

$$\Delta S_{Vap} = \frac{\Delta H_{Vap}}{T_b} \quad (4.14.1)$$

$$k' = \frac{\ln\left(\frac{T_b}{T^o}\right)}{(T_b - T^o)} \quad (4.14.2)$$

No Processo de vaporização, a variação de energia de Gibbs é igual a zero, pois é um estágio de equilíbrio físico. Logo, considerando esta afirmação, a Equação 4.14.1 pôde ser deduzida.

Na Tabela 4.16, a Equação 4.14.2 foi aplicada para várias espécies químicas, encontrando um valor constante para k' igual a aproximadamente $0,003 \text{ K}^{-1}$.

Tabela 4.16 – Estimativa de k' pela Equação 4.14.2 para diversos compostos químicos

Compostos Químicos	T_b (K)	k' (K ⁻¹)
n-Pentano	309,2	0,003
n-Decano	447,2	0,003
n-Pentadecano	540,0	0,003
Ácido acético	391,2	0,003
Ácido heptanóico	495,0	0,003
Ácido oléico	467,7	0,003
Acetato de n-propila	374,7	0,003
Propionato de metila	353,0	0,003
Etanol	351,5	0,003
Metanol	337,8	0,003
2-Propanol	278,0	0,003
2-Heptanol	318,2	0,003

Na Tabela 4.17 são mostrados os resultados da aplicação da equação 4.14 nos cálculos das entropias da fase líquida para alguns compostos orgânicos.

Tabela 4.17 – Estimativa das entropias de líquidos no estado padrão

Substâncias	$S_i^o \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right)$		Desvio (%)**
	Literatura*	Equação 4.14	
n-Pentano	263,5	262,7	-0,3
n-Hexano	295,4	295,8	0,1
n-Octano	359,8	360,0	0,1
n-Nonano	392,9	392,8	0,0
n-Decano	425,9	425,0	-0,2
n-Undecano	458,2	453,3	-1,1
n-Dodecano	490,7	487,0	-0,8
n-Tridecano	522,9	518,5	-0,8
n-Tetradecano	555,4	549,9	-1,0
n-Pentadecano	587,5	586,8	-0,1
n-Hexadecano	586,2	612,8	4,5
Acetato de Etila	259,4	261,9	1,0
Ácido acético	158,0	142,0	-10,1
Ácido Butanóico	226,4	212,6	-6,1
Ácido Pentanóico	259,8	276,3	6,4
Etanol	161,2	164,1	1,8
Propanol	192,8	189,1	-1,9
Pentanol	258,9	264,2	2,0
<i>Média aritmética dos desvios</i>			-0,4

*(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009); **Desvio (%) = $\left(\frac{Eq.(4.14) - Literatura}{Literatura} \right) * 100$

Os resultados da Tabela 4.17 foram comparados com dados da literatura (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009), encontrando uma média aritmética dos desvios igual -0,4 %.

A Tabela 4.18 traz os valores dos dados utilizados para os cálculos da Tabela 4.17.

Tabela 4.18 – Dados utilizados para o cálculo das entropias dos líquidos

Substâncias	literatura ¹				
	$T_b(K)$	$S_g^o \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right)$	$\Delta H_{vap} \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	$\Delta H_{f,l}^o \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	$\Delta H_{f,g}^o \left(\frac{kJ}{mol} \right)$
n-Pentano	309,2	347,8	25,8	-173,1	-146,8
n-Hexano	341,9	388,8	28,9	-198,7	-167,1
n-Octano	398,7	467,1	34,4	-250,3	-208,7
n-Nonano	423,8	506,5	36,9	-274,7	-228,3
n-Decano	447,2	545,8	38,8	-301,0	-249,7
n-Undecano	468,0	583,6	40,1 ²	-327,2	-270,3
n-Dodecano	489,0	622,5	42,3 ²	-352,1	-290,9
n-Tridecano	507,0	661,5	44,5 ²	-377,7	-311,5
n-Tetradecano	523,0	700,4	46,8 ²	-403,3	-332,1
n-Pentadecano	540,0	738,9	49,0 ²	-428,8	-354,8
n-Hexadecano	554,0	778,3	51,2 ²	-456,3	-374,9
Acetato de Etila	350,2	362,8	31,9	-479,9	-444,8
Ácido acético	391,2	282,8	23,7	-484,5	-433,3
Ácido Butanóico	436,0	353,3	41,7 ²	-533,92	-475,9
Ácido Pentanóico	459,0	439,8	43,9	-560,2	-491,0
Metanol	337,8	245,6 ³	35,2	-238,9	-205,0
Etanol	351,5	284,4 ³	38,6	-276,0	-234,0
Propanol	370,3	322,5	41,4	-304,6	-256,0
Pentanol	411,0	401,3	44,4	-352,6	-298,0

¹(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009); ²Estimados pelos métodos de Joback e Reid (1987); ³Estimados pela Equação 4.6.

Os desvios em relação à literatura dos valores de entropia, calculados pela Equação 4.14, e mostrados na Tabela 4.17, podem também ser vistos na Figura 4.5.

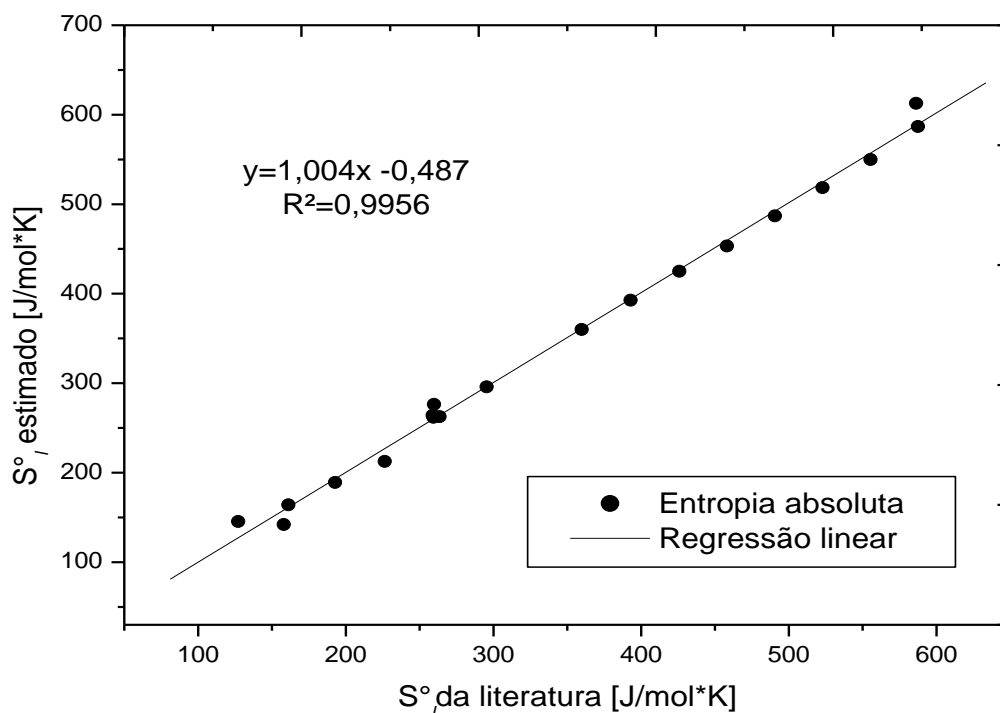


Figura 4.5 - Comparação entre entropias absolutas líquidas dos compostos listados na Tabela 4.17

4.3 – ENTROPIAS ABSOLUTAS DE LÍQUIDOS POR CONTRIBUIÇÕES DE GRUPOS

Neste item será descrito o método de contribuições de grupos que foi desenvolvido para estimar entropias absolutas na fase líquida de ésteres, ácidos carboxílicos e alcoóis.

4.3.1- Análise das contribuições de entropias dos grupos (-CH₂-) e (-CH₃)

Na Tabela 4.19 são mostrados valores de entropias absolutas no estado padrão de alcanos na fase líquida e também a média aritmética dos valores das contribuições de entropias (ΔS) dos grupos (-CH₂-) e (-CH₃). Pode-se observar que os valores de

contribuições, tanto do grupo (-CH₃) quanto do grupo (-CH₂-) permaneceram praticamente constantes. O critério utilizado para analisar essas contribuições foi descrito no item 3.2.2.1.

Tabela 4.19 - Análise das contribuições de entropia dos grupos (-CH₃) e (-CH₂-)

Alcanos	$S_l^o \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right)$ literatura*	Δ_s	
		(-CH ₃)	(-CH ₂ -)
n-Pentano	265,3	84,9	30,8
n-Hexano	296,2	84,4	
n-Heptano	327,3	84,0	33,2
n-Octano	360,5	84,7	
n-Nonano	391,4	84,2	32,4
n-Decano	423,8	84,5	
n-Undecano	454,7	84,0	31,9
n-Dodecano	486,5	84,0	
n-Tridecano	518,9	84,3	32,0
n-Tetradecano	550,9	84,3	
n-Pentadecano	582,1	84,0	30,4
n-Hexadecano	612,4	83,3	
<i>Média</i>		$84,2 \pm 0,4$	$31,8 \pm 1,0$

* (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

4.3.2 - Análise das contribuições de entropias dos grupos (-COO-) e (HCOO-)

Na Tabela 4.20, pode ser visto os valores de entropias absolutas dos ésteres no estado padrão, que foram calculados pela Equação 4.14 ou que foram pesquisados na literatura. Com estes valores de entropias, a contribuição (Δ_s) do grupo (-COO-) para cada éster desta tabela, pôde ser estimada e a média aritmética desses valores foi calculada. O valor encontrado foi 59,6 J/ (mol. K) com um desvio padrão de 2,4.

Tabela 4.20 - Análise da contribuição de entropia do grupo (-COO-)

Ésteres	<i>Grupo (-COO-)</i>	
	S_l^o $\left(\frac{J}{mol.K}\right)$	$\Delta_s\left(\frac{J}{mol.K}\right)$
Acetato de etila	259,4 ¹	59,1
Acetato de n-propila	291,3 ²	59,1
Acetato de n-butila	324,9 ²	60,9
Propionato de etila	294,8 ²	62,7
Propionato de n-propila	318,9 ²	56,2
<i>Média</i>		59,6 ± 2,4

¹ (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009); ²Estimativa pela Equação 4.14.

Os dados para estimativa da entropia absoluta pela Equação 4.14 são apresentados na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 – Dados para as estimativas das entropias absolutas na fase líquida

Ésteres	$T_b(K)$	$S_g^o\left(\frac{J}{mol.K}\right)$	$\Delta H_{vap}\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	$\Delta H_{f,l}^o\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	$\Delta H_{f,g}^o\left(\frac{kJ}{mol}\right)$
Acetato de n-propila	374,7 ¹	401,5 ⁴	33,9 ¹	-504,3 ³	-463,6 ²
Acetato de n-butila	399,0 ¹	440,3 ⁴	36,3 ¹	-533,5 ¹	-484,5 ²
Propionato de etila	372,2 ¹	401,5 ⁴	33,9 ¹	-505,6 ¹	-466,5 ¹
Propionato de n-propila	396,0 ¹	440,3 ⁴	35,5 ¹	-530,9 ¹	-484,5 ²

¹(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009); ² Estimativas pelo método de Joback e Reid (1987); ³Dado do DIPPR (Design Institute for Physical Properties Research) publicado no trabalho de Vatani et al. (2007);

⁴Estimativas pela Equação 4.6.

A Tabela 4.22 mostra a análise da contribuição de entropia do grupo (HCOO-). Por falta de dados de entropias na fase líquida para os ésteres de ácido fórmico, a análise desse grupo foi realizada através de dados tabelados de propriedades termodinâmicas para o formiato de metila apenas.

A tabela 4.23 mostra os dados utilizados para o cálculo da entropia absoluta da fase líquida pela Equação 4.14.

Tabela 4.22 – Análise da contribuição de entropia do grupo (HCOO-)

Ésteres	Grupo (HCOO-)		$\Delta_s \left(\frac{J}{mol.K} \right)$
	Equação 3.5	Estimativa*	
Formiato de metila	84,2	200,8	116,5

*Estimativa pela Equação 4.14

Tabela 4.23 – Dados para a estimativa da entropia na fase líquida do formiato de metila

Alcoóis	$T_b(K)$	$S_g^o \left(\frac{J}{mol.K} \right)$	$\Delta H_{vap} \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	$\Delta H_{f,l}^o \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	$\Delta H_{f,g}^o \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	Literatura*
						Formiato de metila

*(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009);

4.3.3 - Análise das contribuições de entropias dos grupos (-COOH), (HCOOH)

Os valores médios das contribuições de entropias dos grupos (-COOH) e (HCOOH) podem ser vistos nas Tabelas 4.24 e 4.25, respectivamente.

Tabela 4.24 – Análise da contribuição de entropia do grupo (-COOH) de ácidos carboxílicos lineares

Ácidos Carboxílicos	Grupo (-COOH)	
	Literatura*	$\Delta_s \left(\frac{J}{mol.K} \right)$
Ácido acético	158,0	73,7
Ácido propanóico	191,0	74,8
Ácido butanóico	225,3	77,2
Ácido pentanóico	259,8	79,8
<i>Média</i>		76,4 ± 2,7

*(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

A análise das contribuições de entropia do grupo da Tabela 4.24 foi realizada a partir dos dados da literatura (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009) de entropias de quatro ácidos carboxílicos e no caso do ácido fórmico (Tabela 4.25), a contribuição de entropia foi estimada a partir do valor médio de dois valores tabelados de entropia absoluta do ácido fórmico.

Tabela 4.25 – Análise da contribuição de entropia do ácido fórmico

<i>Grupo (HCOOH)</i>	
	$\Delta_s = S_l^o \left(\frac{J}{mol.K} \right)$
Ácido Fórmico	Literatura
	131,8
	128,4
<i>Média</i>	130,1 ± 2,4

*(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

4.3.4 - Análise das contribuições de entropias dos grupos (-OH) e (>CHOH)

O valor médio para a contribuição do grupo (-OH) foi encontrado a partir de cinco dados de entropia absoluta de alcoóis primários. O valor médio encontrado foi $45,6 \pm 1,9$ J/ (mol. K), conforme mostrado na Tabela 4.26.

Tabela 4.26 – Análise da contribuição de entropia do grupo (-OH)

<i>Grupo (-OH)</i>		
Alcoóis	$S_l^o \left(\frac{J}{mol.K} \right)$	$\Delta_s \left(\frac{J}{mol.K} \right)$
	Literatura*	
Etanol	160,7	44,5
1-Propanol	192,8	44,7
1-Butanol	228	48,0
1-Pentanol	258,9	47,0
1-Hexanol	287,4	43,6
<i>Média</i>		45,6 ± 1,9

*(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

A Tabela 4.27 mostra a análise das contribuições de entropias para o grupo (>CHOH) do 2-propanol, 2 - butanol, 2 - pentanol, 2 - hexanol e 2 - heptanol. Os valores das entropias absolutas destes três últimos alcoóis foram calculados pela Equação 4.14, a partir dos dados da Tabela 4.28.

A média das contribuições de entropias, destes cinco compostos químicos, para o grupo (>CHOH), foi de 16,6 J/ (mol. K).

Tabela 4.27 – Análise da contribuição de entropia do grupo (>CHOH)

Alcoóis	Grupo (>CHOH)	
	$S_l^o \left(\frac{J}{mol.K} \right)$	$\Delta s \left(\frac{J}{mol.K} \right)$
	Literatura	
2-Propanol	180,6 ¹	12,0
2-Butanol	214,7 ¹	14,2
2-Pentanol	253,8 ²	21,4
2-Hexanol	278,0 ²	13,7
2-Heptanol	318,1 ²	21,9
	<i>Média</i>	16,6 ± 4,6

¹(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009); ²Estimativa pela Equação 4.14.

Tabela 4.28 – Dados para as estimativas das entropias absolutas

Alcoóis	$T_b(K)$	$S_g^o \left(\frac{J}{mol.K} \right)$	$\Delta H_{vap} \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	$\Delta H_{f,l}^o \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	$\Delta H_{f,g}^o \left(\frac{kJ}{mol} \right)$
2-Pentanol	392 ¹	392,0 ¹	43,01 ¹	-365,2 ¹	-312,7 ¹
2-Hexanol	411 ¹	430,3 ³	41,01 ¹	-392,0 ¹	-333,5 ¹
2-Heptanol	432 ¹	469,2 ³	47,5 ²	-416,9 ¹	-355,4 ¹

¹(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009); ² Estimativa pelo método de Joback e Reid (1987);

³Estimativa pela Equação 4.6.

4.3.5 - Análise das contribuições de entropias dos grupos (-H₂C=CH-) e (-HC=CH-)

As contribuições de entropias para os grupos (-H₂C=CH-) e (-HC=CH-) podem ser vistas nas Tabelas 4.29 e 4.30, respectivamente. O valor médio de Δs encontrado para o primeiro grupo foi de 115,8 J/ (mol. K) e para o segundo foi de 56,3 J/ (mol. K).

Tabela 4.29 – Análise da contribuição de entropia do grupo (H₂C=CH-)

Alcenos	Grupo (H ₂ C=CH-)	
	$S_l^o \left(\frac{J}{mol.K} \right)$	$\Delta s \left(\frac{J}{mol.K} \right)$
	Literatura*	
1-Hepteno	327,7	115,8
1-Noneno	392,5	116,8
1-Undeceno	456,6	117,1
1-Dodeceno	484,8	113,4
	<i>Média</i>	115,8 ± 1,7

*(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

Tabela 4.30 – Análise da contribuição de entropia do grupo (-HC=CH-)

Alcenos	Grupo (-HC=CH-)	
	$S_l^o \left(\frac{J}{mol.K} \right)$	$\Delta s \left(\frac{J}{mol.K} \right)$
	Literatura*	
Cis-2-Buteno	220,0	51,4
Cis-2-Penteno	258,8	58,4
Trans-2-Penteno	256,6	56,2
Cis-2-Hexeno	291,9	59,4
	<i>Média</i>	56,3 ± 3,6

*(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

4.3.6 - Análise da contribuição de entropia do grupo (>CH-)

Para encontrar a contribuição de entropia do Grupo (>CH-) foram utilizados alcanos ramificados.

O valor médio da contribuição de entropia para esse grupo pode ser visto na Tabela 4.31, cujo valor é -22,9 J/ (mol. K).

Tabela 4.31 – Análise da contribuição de entropia do grupo (>CH-)

Alcanos Ramificados	Grupo (>CH-)	
	$S_l^o \left(\frac{J}{mol.K} \right)$ Literatura*	$\Delta S \left(\frac{J}{mol.K} \right)$
3-Metil-Pentano	292,5	-24,2
2-Metil – Butano	260,4	-24,4
3-Metil-Heptano	362,6	-17,9
2-Metil-Hexano	323,34	-25,3
<i>Média</i>		-22,9 ± 3,4

*(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

4.3.7 Análise da contribuição de entropia da água (HOH)

O valor da contribuição de entropia (Δ_s) para a água é igual ao valor de entropia absoluta da literatura (LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009), cujo valor está mostrado na Tabela 4.32.

Tabela 4.32- Análise da contribuição de entropia do grupo (HOH)

Grupo (HOH)	
Água	$S_l^o \left(\frac{J}{mol.K} \right)$ 69,9*
$(\Delta_s) = S_l^o$	69,9

*(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009)

4.3.8 – Equação geral para estimar entropias absolutas no estado padrão de líquidos

A equação geral de contribuições de grupos para estimativa das entropias absolutas no estado padrão e na fase líquida está representada pela Equação 4.15.

$$S_l^o = \sum_i n_i \Delta_S \quad (4.15)$$

Em que, n_i indica o número de grupos do tipo i presentes no composto químico e Δ_S é o valor da contribuição de entropia referente a este tipo de grupo.

Os valores das contribuições de entropias dos grupos moleculares estudados neste trabalho estão relatados na Tabela 4.33.

Tabela 4.33 – Contribuições dos grupos de entropias para a fase Líquida

Grupos	Δ_S
	J/ (mol*K)
-CH ₃	84,2
-CH ₂ -	31,8
-HC=CH-	56,3
>CH-	-22,9
-H ₂ C=CH-	115,8
-OH	45,6
>CHOH	16,6
HCOOH	130,1
-COOH	76,4
HCOO-	116,5
-COO-	59,6
HOH	69,9

Utilizando a Equação 4.15 juntamente com os valores de contribuições de grupos da Tabela 4.33, as entropias absolutas na fase líquida de 15 compostos químicos foram estimadas e comparadas com a literatura. Esta comparação pode ser vista na Tabela 4.34. A média aritmética dos desvios relativos encontrados foi de 0,4%.

Tabela 4.34 - Comparação entre entropias estimadas pela Equação 4.15 e publicadas na literatura

Substâncias Químicas	$S_i^o \left(\frac{J}{mol.K} \right)$		¹ Desvio (%)
	Literatura*	Eq. (4.15)	
Ácido fórmico	131,8	130,1	-1,3
Ácido acético	158,0	160,6	1,6
Ácido butanóico	226,4	224,2	-1,0
Ácido pentanóico	259,8	256,0	-1,5
Metanol	127,2	129,8	2,0
Etanol	159,9	161,6	1,1
1-Propanol	192,8	193,4	0,3
iso-Propanol	180,6	184,6	2,2
1-Butanol	225,7	225,2	-0,2
2-Butanol	213,1	216,4	1,5
1-Pentanol	258,9	257,0	-0,7
1-Hexanol	287,4	288,8	0,5
1-Heptanol	325,9	320,6	-1,6
Acetato de etila	259,8	259,8	0,0
Triacetato de glicerila	458,3	472,1	3,0
Média aritmética dos desvios			0,4

*(LINSTROM; MALLARD, 2008, 2009); ¹Desvio relativo = $\frac{Eq.(4.15)-Lit.}{Lit.} * 100$

A Figura 4.6 mostra os valores de entropias absolutas estimados pela Equação 4.15 em função das entropias da literatura. Os pontos praticamente coincidem com a equação linear que representa os pontos, o que comprova os desvios encontrados.

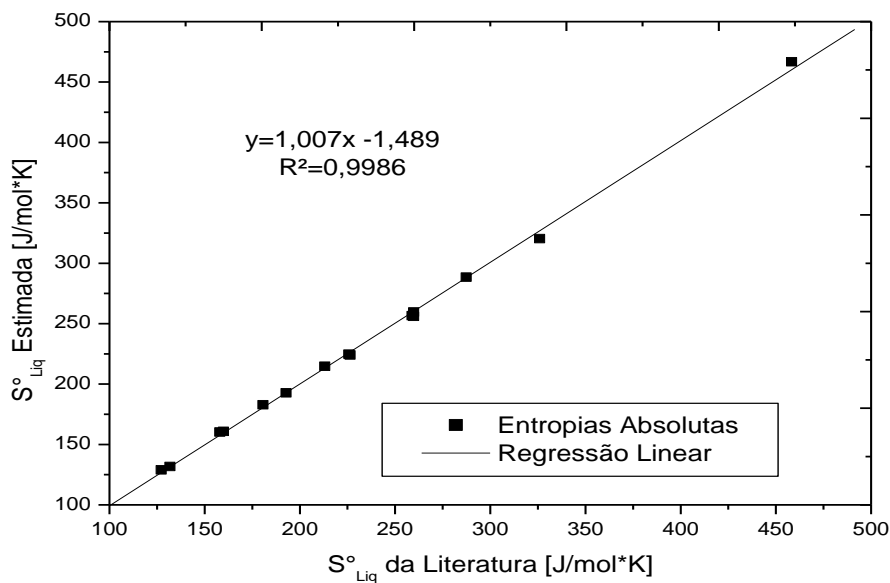


Figura 4.6 - Comparação entre dados de entropias absolutas na fase líquida dos compostos listados na Tabela 4.34.

4.4 - ESTIMATIVAS DAS FRAÇÕES MOLARES DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

As frações molares no equilíbrio das substâncias químicas envolvidas nas reações de esterificação do ácido fórmico, ácido acético, ácido propanóico, e ácido oléico com vários alcoóis, foram estimadas pela metodologia descrita neste trabalho. As estimativas foram comparadas com dados experimentais, que estão dispostos na Tabela 4.35.

Tabela 4.35 – Condições reacionais experimentais de reações de esterificação com diferentes ácidos e alcoóis de várias referências

Ácidos	Alcoóis	(Álcool : Ácido)	T(K)	Conversão de equilíbrio do ácido (%)
Fórmico ¹	n-Butanol	16:1	371,2	95,1
Acético ²	Metanol	2:1	333,2	81,0
Acético ³	Etanol	2:1	353,0	75,0
Acético ¹	n-Butanol	16:1	371,2	91,5
Propanóico ¹	n-Butanol	16:1	371,2	86,0
Oléico ⁴	Etanol	4:1	353,0	88,0

Referências: ¹ (PARIDA; MALLICK, 2007); ² (LIU; LOTERO; GOODWIN, 2006); ³ (KIRBASLAR; BAYKAL; DRAMUR, 2001); ⁴ (OKAMOTO et al., 1993).

A partir das conversões de equilíbrio experimentais dos ácidos carboxílicos, mostradas na Tabela 4.35, as frações molares de todos os componentes participantes das reações foram calculadas. Com esses dados experimentais, comparações com as frações molares estimadas pela metodologia deste trabalho, foram possíveis. As Tabelas, 4.36 e 4.37, mostram essas comparações.

Para as estimativas das frações molares no equilíbrio, as Equações 2.56, 2.60, 2.62 e 2.65 foram utilizadas. Estas equações, descritas no Capítulo 2, podem ser vistas a seguir:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.56)$$

$$-\ln K = \frac{\Delta G_r^0}{RT} \quad (2.60)$$

$$\ln \frac{K}{K^0} = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \quad (2.62)$$

$$K = \prod_i (x_i \gamma_i)^{\nu_i} \quad (2.65)$$

Primeiramente as energias de Gibbs de formação de todos os componentes das reações de esterificação da Tabela 4.35 foram estimadas pelos métodos de contribuições de grupos desenvolvidos neste trabalho. Para isto, utilizou-se a Equação 2.56. Em seguida, com as energias de Gibbs de formação, as energias de Gibbs das reações foram estimadas para que fosse possível a previsão da constante de equilíbrio pela Equação 2.60.

A Equação 2.62, considerando a entalpia da reação independente da temperatura, foi utilizada para estimar a constante de equilíbrio na temperatura das reações. As entalpias das reações, mostradas nas Tabelas 4.36 e 4.37, foram também estimadas pelo método de contribuições de grupos deste trabalho, através das entalpias de formação de cada componente das reações.

Finalmente, a Equação 2.65 foi utilizada através da função objetivo (Equação 4.16) para estimar as frações molares no equilíbrio de cada composto químico das reações. Os valores dos coeficientes de atividade foram previstos pelo método original do UNIFAC (REID, 1988; SANDLER, 1994) e podem ser vistos na Tabela 4.36. As frações molares de equilíbrio também foram calculadas considerando solução ideal, com $\gamma_i = 1$, conforme mostrado na Tabela 4.37.

$$K - \prod_i [x_i(\varepsilon)\gamma_i(\varepsilon)]^{v_i} = 0 \quad (4.16)$$

Na Equação 4.16 as frações molares no equilíbrio, x_i , e os coeficientes de atividade, γ_i , são funções do grau de avanço da reação (ε).

Para estimativa das frações molares, a Equação 4.16 foi incorporada a um programa, elaborado no Microsoft Excel, para estimar os coeficientes de atividade pelo método UNIFAC-original. Tal programa foi disponibilizado na internet por Randhol e Engeliem (2009).

Tabela 4.36 – Comparação entre as frações molares estimadas e experimentais considerando solução não ideal

Substâncias químicas	γ_i (UNIFAC)	x_i (<i>Est.</i>)	x_i (<i>Exp.</i>)	Desvio(%)*
$\Delta H_r^0 = -0,3 \text{ kJ/mol/ K (371,2)} = 4,02$				
Ácido fórmico	1,383	0,0041	0,0029	41,37
n-Butanol	1,011	0,8864	0,8852	0,13
Formiato de butila	2,057	0,0548	0,0559	-1,97
Água	3,292	0,0548	0,0559	-1,97
$\Delta H_r^0 = -5,1 \text{ kJ/mol/ K (333,2)} = 15,6$				
Ácido acético	0,722	0,0551	0,0633	-12,95
Metanol	1,055	0,3884	0,3967	-2,09
Acetato de metila	1,788	0,2782	0,2700	3,04
Água	1,837	0,2782	0,2700	3,04
$\Delta H_r^0 = -5,1 \text{ kJ/mol/ K (353,0)} = 14,1$				
Ácido acético	0,788	0,0601	0,0833	-27,85
Etanol	1,112	0,3935	0,4166	-5,54
Acetato de etila	1,767	0,2732	0,2500	9,28
Água	2,218	0,2732	0,2500	9,28
$\Delta H_r^0 = -5,1 \text{ kJ/mol/ K (371,2)} = 12,9$				
Ácido acético	0,878	0,0022	0,0050	-56,0
n-Butanol	1,006	0,8846	0,8874	-0,32
Acetato de butila	1,987	0,0566	0,0538	5,21
Água	3,561	0,0566	0,0538	5,21
$\Delta H_r^0 = -5,1 \text{ kJ/mol/ K (371,2)} = 12,9$				
Ácido propanóico	0,858	0,0026	0,0082	-68,29
n-Butanol	1,005	0,8849	0,8906	-0,64
Propionato de butila	2,207	0,0562	0,0506	11,07
Água	3,646	0,0562	0,0506	11,07
$\Delta H_r^0 = -5,1 \text{ kJ/mol/ K (353,0)} = 14,1$				
Ácido oléico	1,146	0,0313	0,0240	30,42
Etanol	1,150	0,6313	0,6240	1,17
Oleato de etila	3,401	0,1687	0,1760	-4,15
Água	3,796	0,1687	0,1760	-4,15
Média aritmética dos desvios				-2,32

$$* - \text{ desvio relativo (\%)} = \frac{x_i^{Est.} - x_i^{Exp.}}{x_i^{Exp.}} * 100$$

A estimativa das composições molares no equilíbrio de reações de esterificação, considerando solução não ideal, apresentou média aritmética dos desvios relativos de -2,32 %, conforme mostrado na Tabela 4.36.

A tabela 4.37 mostra também as estimativas das frações molares para as esterificações da Tabela 4.35, porém com a consideração de solução ideal ($\gamma_i = 1$). Neste caso, a média aritmética dos desvios relativos encontrados foi de -14,89%.

Tabela 4.37 – Comparação entre as frações molares estimadas e experimentais considerando solução ideal

Substâncias químicas	γ_i (UNIFAC)	x_i (Est.)	x_i (Exp.)	Desvio(%)*
$\Delta H_r^0 = -0,3 \text{ kJ/mol/ K (371,2)} = 4,02$				
Ácido fórmico	1,0	0,0009	0,0029	-68,97
n-Butanol		0,8833	0,8852	-0,21
Formiato de butila		0,0578	0,0559	3,39
Água		0,0578	0,0559	3,39
$\Delta H_r^0 = -5,1 \text{ kJ/mol/ K (333,2)} = 15,6$				
Ácido acético	1,0	0,0181	0,0633	-71,40
Metanol		0,3515	0,3967	-11,39
Acetato de metila		0,3152	0,2700	16,74
Água		0,3152	0,2700	16,74
$\Delta H_r^0 = -5,1 \text{ kJ/mol/ K (353,0)} = 14,1$				
Ácido acético	1,0	0,0198	0,0833	-76,23
Etanol		0,3531	0,4166	-15,24
Acetato de etila		0,3136	0,2500	25,44
Água		0,3136	0,2500	25,44
$\Delta H_r^0 = -5,1 \text{ kJ/mol/ K (371,2)} = 12,9$				
Ácido acético	1,0	0,0003	0,0050	-94,0
n-Butanol		0,8827	0,8874	-0,52
Acetato de butila		0,0585	0,0538	8,73
Água		0,0585	0,0538	8,73
$\Delta H_r^0 = -5,1 \text{ kJ/mol/ K (371,2)} = 12,9$				
Ácido propanóico	1,0	0,0003	0,0082	-96,34
n-Butanol		0,8827	0,8906	-0,88
Propionato de butila		0,0585	0,0506	15,61
Água		0,0585	0,0506	15,61
$\Delta H_r^0 = -5,1 \text{ kJ/mol/ K (353,0)} = 14,1$				
Ácido oléico	1,0	0,0045	0,0240	-81,25
Etanol		0,6045	0,6240	-3,12
Oleato de etila		0,1955	0,1760	11,07
Água		0,1955	0,1760	11,07
Média aritmética dos desvios				-14,89

$$* - \text{ desvio relativo (\%)} = \frac{x_i^{Est.} - x_i^{Exp.}}{x_i^{Exp.}} * 100$$

Nas Tabelas 4.36 e 4.37 observou-se que os desvios relativos foram maiores, em relação às estimativas das frações molares no equilíbrio, para os ácidos carboxílicos. Isto pode estar associado, às estimativas de entropia absoluta e entalpia de formação, realizadas pelo método de contribuições de grupos. Além disso, no caso específico da Tabela 4.36 (solução não ideal), esses desvios maiores podem também estar associados às estimativas do coeficiente de atividade pelo método UNIFAC-original.

Em relação às estimativas das frações molares para os alcoóis, ésteres e água, em todas as reações analisadas, os desvios relativos, em relação aos dados experimentais, foram maiores quando se considerou solução ideal (Tabela 4.37). Portanto, a consideração de solução ideal não é apropriada.

4.5 - SIMULAÇÕES DE REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

O método de estimativa de frações molares no equilíbrio deste trabalho foi utilizado para simular as reações de esterificação dos ácidos esteárico, oléico, linoléico e linolênico. Com isso, foi possível analisar o efeito, nas reações de esterificação, do tipo de álcool utilizado como reagente e da presença de ligações duplas nas moléculas de ácidos graxos.

Para as simulações, utilizou-se etanol e metanol como reagentes e analisou-se a influência da variação de temperatura e da razão molar (m_o) álcool-ácido nas reações.

A Figura, 4.7 mostra conversões de ácidos graxos em função da temperatura para as reações de esterificação com metanol e etanol, onde se observou que a utilização do metanol como reagente tem uma conversão superior ao etanol. No entanto, os valores das conversões encontradas quando se utiliza etanol e metanol são ligeiramente diferentes.

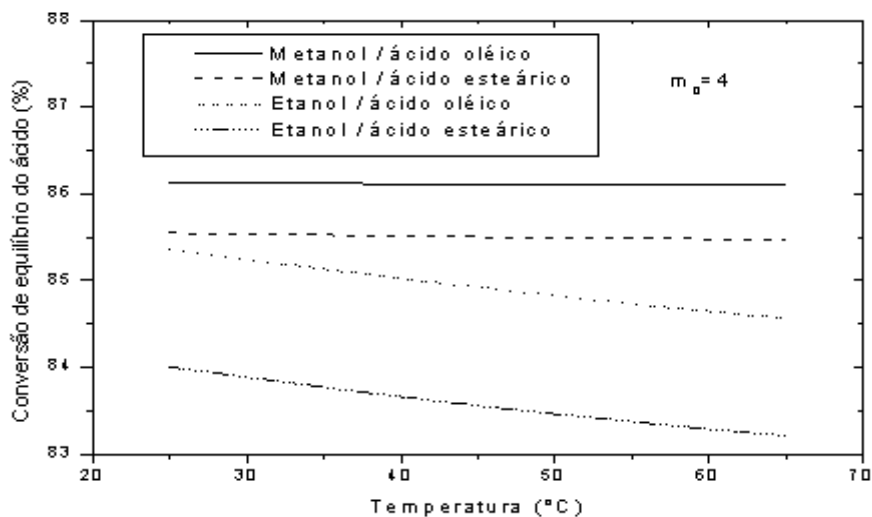


Figura 4.7 - Esterificação de ácidos graxos ($m_0 = 4$). Efeito da temperatura nas conversões dos ácidos para diferentes alcoóis.

A Figura 4.8 mostra a análise das conversões de equilíbrio dos ácidos esteárico e linolênico em relação ao aumento da razão molar álcool-ácido (m_0). Nesta análise utilizou-se como reagente o metanol e observou-se que o aumento de m_0 provocou um aumento bastante acentuado na conversão do ácido. Além disso, a partir da razão molar igual a 14, a conversão deixou de ter aumentos significativos.

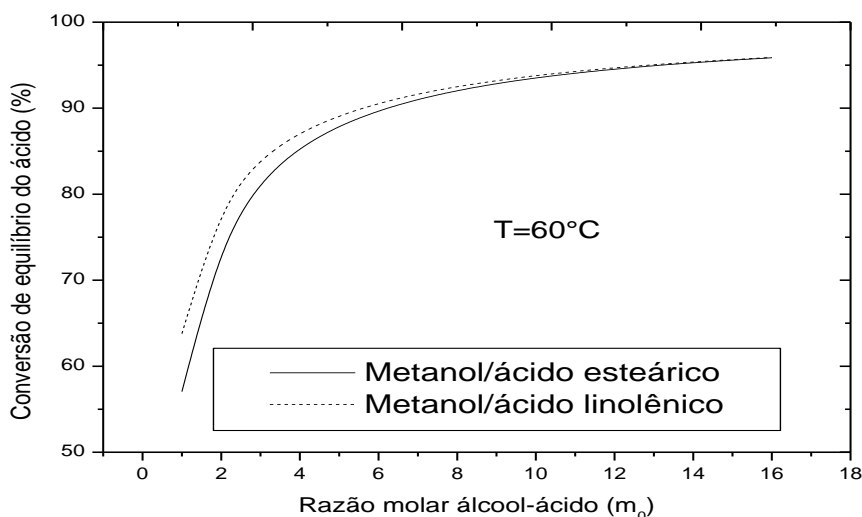


Figura 4.8 - Esterificação de ácidos graxos. Efeito da razão molar álcool-ácido (m_0) nas conversões dos ácidos com metanol.

A influência das ligações insaturadas dos ácidos graxos nas esterificações por via etanólica foi analisada na Figura 4.9. Analisando esta figura, percebe-se que o aumento do número de ligações duplas no ácido graxo provoca um aumento na sua conversão, e tal análise está em concordância com o aumento no grau de ionização do ácido, expressada em termos do seu pKa (KANICK; SHAH, 2002), ou seja, quanto maior o grau de ionização do ácido, menor é o valor do seu pKa.

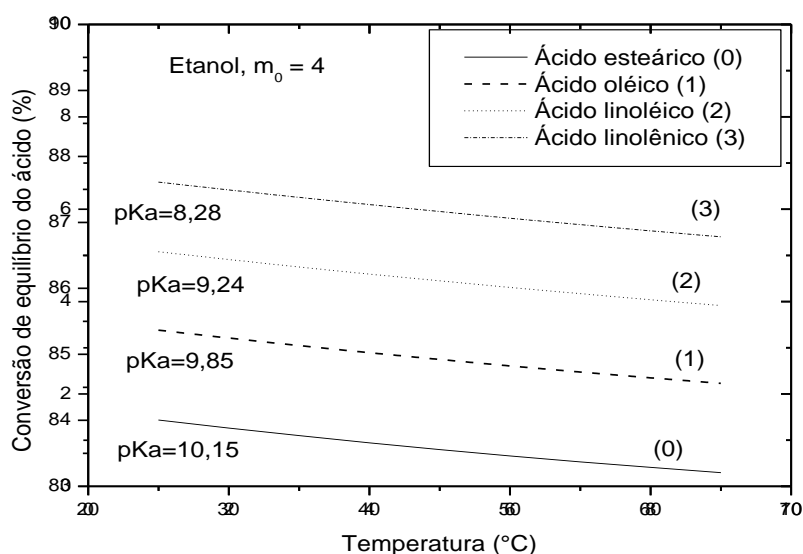


Figura 4.9 - Efeito das ligações duplas dos ácidos nas reações de esterificação com Etanol.

Analisando-se ainda as Figuras 4.7 e 4.9, percebe-se que as reações são exotérmicas. Porém as esterificações com metanol são menos sensíveis à temperatura.

A partir dos resultados mostrados nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 pôde-se verificar que a metodologia de estimativa de frações molares no equilíbrio, desta dissertação, mostrou-se favorável para as simulações de reações de esterificação de ácidos graxos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, podem-se enunciar as seguintes conclusões:

- Os métodos de contribuições de grupos para estimativa na fase líquida de entropias absolutas e entalpias de formação, ambas no estado padrão foram comparados com dados tabelados, para as principais substâncias químicas que fazem parte das reações de esterificação e transesterificação. A estimativa destas duas propriedades termodinâmicas foi realizada para 15 compostos químicos, no caso da entropia e para 59 no caso da entalpia. A média aritmética dos desvios relativos encontrados na estimativa das entropias foi de 0,4 % e na previsão das entalpias foi de - 0,3 %.
- O método de Joback e Reid (1987) foi utilizado para estimar entropias absolutas padrão da fase gasosa. A precisão do método para algumas substâncias químicas foi medida através da comparação com dados da literatura, encontrado uma média aritmética para os desvios relativos das espécies químicas analisadas de -0,24 %.
- Uma equação teórica para estimar entropias absolutas de líquidos foi deduzida. Foram feitas comparações de valores estimados com dados tabelados. Para as substâncias químicas testadas, a média dos desvios relativos encontrada foi de -0,4%.
- As frações molares no equilíbrio das substâncias químicas envolvidas nas reações de esterificação do ácido fórmico, ácido acético, ácido propanóico, e ácido oléico foram previstas. As estimativas, considerando solução ideal e não

ideal, foram comparadas com dados experimentais. Para a primeira consideração a média aritmética dos desvios relativos encontrada foi de -14,89 %. E para a segunda consideração a média dos desvios relativos foi de -2,32 %.

- As simulações de reações de esterificação dos ácidos esteárico, oléico, linoléico e linolênico a partir da estimativa de frações molares no equilíbrio mostraram que a metodologia deste trabalho pode ser usada para analisar a influência de parâmetros reacionais nas conversões de equilíbrio, tais como temperatura e razão molar ácido-álcool. Além disso, a metodologia mostrou ser favorável também para a análise do efeito do tipo de reagente. Com essas simulações foi possível chegar às seguintes conclusões:
 - A utilização do metanol como reagente tem uma conversão superior ao etanol.
 - O aumento da razão molar álcool-ácido provocou um aumento bastante acentuado na conversão do ácido carboxílico.
 - O aumento do número de ligações duplas no ácido graxo provoca um aumento na sua conversão, e tal análise está em concordância com o aumento do grau de ionização do ácido analisado

5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estimativa das frações molares no equilíbrio para reações de transesterificação. Essas reações são em sistemas bifásicos, criando dois ambientes reacionais distintos e com transporte de massa entre eles. Portanto, os cálculos envolvidos são mais sofisticados.
- Melhorar as estimativas dos coeficientes de atividade através de modelos baseados em parâmetros experimentais, por exemplo, UNIQUAC e UNRTL.
- Estimar parâmetros de interação binária de energia de Gibbs em excesso para ácidos carboxílicos, ésteres alcoóis e água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AZEVEDO, E. G. **Termodinâmica Aplicada**. 2nd ed. Lisboa: Escolar Editora, 2000. 576p.
- BASTOS, J. C. , SOARES, M.E.; MEDINA, G. Infinite dilution activity coefficients predicted by UNIFAC group contribution, **Ind. Eng. Chem. Process Res.**, v.27, p. 1269-1277, 1988.
- BENSON, S. W. **Thermochemical Kinetics**: methods for the estimation of thermochemical. 2^{sd} ed. New York: John Wiley, 1976. 320 p.
- BENSON, S. W.; CRUICKSHANK, F. R.; GOLDEN, D. M.; HAUGEN, G. R.; O'NEAL, H. E.; RODGERS, A. S.; SHAW, R.; WALSH, R. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties **Chemical Reviews**, n. 3, v. 69, 279-324, 1969.
- CAMPANELLA, E.A.; MANDAGARAN, B.A. Phase equilibria for quaternary in esterification reaction systems. **Lat. Am. Appl. Res.**, v.33, n. 3, p. 145-1156, 2003.
- CARDOSO, R.L. Enthalpies of combustion, formation, vaporization and sublimation of organics. **AIChE Journal**, v. 37, n. 2, p.290-298, 1991.
- CARDOSO, R.L. Prediction of the combustion of organic compounds. **AIChE Journal**, v. 32, n.5, p. 844-848, 1986.
- CARRETTO, C.; MARCOR, A.; MIRANDOLA, A.; STOPPATO, A.;TONON, S. Biodiesel as alternative fuel: experimental analysis and energetic evaluations. **Energy**, v. 29, p. 2195–2211, October-December 2004.

- CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. 1° Ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora, 1986, p. 529 (ISBN: 85-216-0489-0).
- CHEN, F.; SUN, H.; NAKA, Y. ; KAWASAKI, J. Reaction and Liquid-Liquid Distribution Equilibria in oleic acid/methanol/methyl oleate/water System at 73°C. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 34, n. 12, p. 1479-1485, 2001.
- DALMAZZONE, D.; SALMON, A.; GUELLA, S. A second order group contribution method for the prediction of critical temperatures and enthalpies of vaporization of organic compounds. **Fluid Phase Equilibria**, v. 242, p. 29-42, 2006.
- DERR, E. L.; DEAL, C. H., Analytical solution of groups: correlation of activity coefficients through structural group parameters. **Inst. Chem. Eng Symp. Ser.**, v. 32, p. 44-51, 1969.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja-Taxa de Conversão em Ésteres Etflicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. **Quim. Nova**, v.28, n. 1, p. 19-23, 2005.
- FREDENSLUND, Aa. ; RASMUSSEN, P. From UNIFAC to SUPERFAC – and Back? **Fluid Phase Equil.**, v. 24, p. 115-150, 1985.
- FREDENSLUND, Aa. ; RASMUSSEN, P. Separations from dilute solutions: group contribution methods. **Fluid Phase Equil.**, v. 27, p. 347-372, 1986.
- FREDENSLUND, Aa., JONES, R. L. ; PRAUSNITZ, J. M. Group contribution estimation of activity coefficients in non ideal solutions. **AIChE J.**, v. 21, p. 1086-1099, 1975.
- HELWANI, Z.; OTHMAN, M.R.; AZIZ, N. ; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 12, p. 1502-1514, December 2009.

- HOOPER, H. H. ; MICCHEL, S. ; PRAUSNITZ, J. M. Correlation of liquid-liquid equilibria for some water-organic liquid systems in region 20-250°C. **Ind. Eng. Chem. Process Res.**, v. 27, p. 2182-2187, 1988.
- JOBACK, K.G.; REID, R.C. Estimation of pure properties from group-contributions. **Chem. Eng. Commun. USA**, v. 57, p. 233-243, 1987.
- KANICKY, J.R.; SHAH, D. O. Effect of degree, type, and position of unsaturation on the pKa of long-chain fatty acids. **Journal of Colloid and Science Interface**, v. 256, n. 1, p. 201-207, 2002.
- KIKIC, I.; ALESSI, P. ; RASMUSSEN, P. ; FREDENSLUND, Aa. On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC Models. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 58, p. 253-258, 1980.
- KIRBASLAR, S.I.; BAYKAL, B.Z.; DRAMUR, U. Esterification of acetic acid with ethanol catalysed by an acidic ion exchange resin. **Turk J. Engin. Environ Sci.**, v. 25, p. 569-577, 2001.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 2006.
- LIDE, D. R.; KEHIAIAN, H. V. **CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data**, CRC Press. 5th ed. Florida: Boca Raton, 1994. 518 p.
- LIMA, J. R. O. ; SILVA, R. B. ; SILVA, C. C. M. ; SANTOS, L. S. S. S. ; SANTOS Jr., J. R. S. ; MOURA, E. M. ; MOURA, C. V.R. Biodiesel de babaçu (*orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Quim. Nova**, v. 30, n.3, p. 600-603, 2007.
- LINSTROM, P. J.; MALLARD, W.G.; Eds. **NIST Chemistry WebBook, Nist Standard Reference Database Number 69**, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. Disponível em: <http://webbook.nist.gov>, (retrieved in 2008-2009).

- LIU, Y., LOTERO, E., GOODWIN JR., J.G. A comparison of the Esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis. **Journal of Catalysis**, v.. 242, P. 278-286, 2006.
- Ma, F.; HANNA, M. A.; Biodiesel production: a review. **Bioresour Technol.**, v. 70, 1-5, 1999.
- MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 20, p. 331-339, 1981.
- MARCHETTI, J.M.; ERRAZU, A.F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 892-895, 2008.
- MARCHETTI, J.M.; MIGUEL V.U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1300-1311, 2007.
- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.
- MONTEIRO, R. S.; SANTOS, R. T. P.; MONTEIRO Jr., N.; ARANDA, D. A. G. Biodiesel metílico e etílico de palma sobre ácido níobico. IN: 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE P & D Em PETRÓLEO e GÁS, n.3, 2 a 5 de outubro de 2005, Salvador. **Anais do congresso**. p.1-6.
- OKAMOTO, K.; YAMAMOTO, M; OTOSHI, Y. ; SEMOTO, T. ; YANO, M. ; TANAKA, K ; KITA, H; Pervaporation-Aided Esterification of oleic acid. **Journal of Chemical Eng. of Japan**, Japan, v. 26, p. 475-481, 1993.
- OLIVEIRA, H. N. M. **Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos e desenvolvimento de uma nova célula dinâmica.**

Setembro de 2003. 189 f. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal, 2003.

PARIDA, K.M., MALLICK, S. Silicotungstic acid supported zirconia: An effective catalyst for Esterification reaction. **Journal of Molecular Catalysis Chemical**, v. 275, p. 77-83, 2007.

PERRY, R. H. **Chemical engineers' handbook**. 7thed. New York: McGraw-Hill, 1997. p. irreg.(ISBN 0-07-049841-5).

PRAUSNITZ, J. M.; ECKERT, C. A.; O'CONNELL, J. P.; **Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria**. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1967. 353 p. (series in the physical and chemical engineering science).

PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVÊDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. Prentice-Hall, Inc., 1986. 523 p. (series in the physical and chemical engineering science).

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KARN, M. G. A.; NETO, P.R. C. N.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do Biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

RAMADHAS, A. S.; JAYAREJ S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **FUEL**, v. 84, p. 335-340, 2005.

RANDHOL, P. and ENGELIEN, H. K. Program to calculate activity coefficients of liquids using the UNIFAC model. URL: www.pvv.org/~randhol/xlunifac/. August 30, 2009.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**. 4 ed. New York: McGraw-Hill, 1988. 741 p.

- ROCHA, D. Q.; BARROS, D. K.; COSTA, E. J. C.; SOUZA, K. S.; PASSOS, R. R.; VEIGA, V. F. V.; CHAAR, J. S. Determinação da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivo de íons. **Quim. Nova**, v. 31, n. 5, 1062-1066, 2008.
- SANDLER, S. I. **Models for thermodynamic and phase equilibria calculations**. 1st ed. New York: Dekker, 1994. V. 52. (Series: Chemical Industries).
- SANDLER, S.I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 1th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1977. 587 p.
- SHARMA, Y.C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S.N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **FUEL**, v. 87, p. 2355-2373, 2008.
- SIVASAMY, A.; CHEAH, K. Y. ; FORNASIERO, P.; KEMAUSUOR, F.; ZINOVIEU, S.; MIERTUS, S. Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils (Reviews). **ChemSusChem**, v.2, p. 278-300, 2009.
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. Introduction to Chemical **Engineering Thermodynamics**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 697 p.
- SUAREZ, P. A. Z. ; MENEGHETTI, S. M. P. 70^o Aniversario do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Quim. Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.
- THINH, T. P.; TRONG, T. K. Estimation of standard heats of formation, standard entropies of formation, standard free energies of formation and absolute entropies of hydrocarbons from group contributions: An accurate approach. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 54, p. 344-357, 1976.
- VATANI, A.; MEHRPOOYA, M.; GHARAGHEIZI, F. Prediction of Standard Enthalpy of Formation by a QSPR Model. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 8, p. 407-432, 2007.

WASSELL JR., C. S.; DITTMER, T. P. Are subsidies for biodiesel economically efficient? **Energy Policy**, v. 34, p. 3993-4001, 2006.

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h^E and γ^∞ , **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 26, p. 1372-1381, 1987.

WU, H. S. ; SANDLER, S. I. Use of ab initio quantum mechanics calculations in group contribution methods. 1. Theory and the basis for group identifications, **Ind. Eng. Chem. Process Res.**, v. 30, p. 881-889, 1991.

YAWS, C. **Chemical Properties Handbook**. 2th ed. USA: McGraw-Hill, 1999. 779 p.

YONEDA, Y. An estimation of the thermodynamic properties of organic compounds in the ideal gas state, acyclic compounds and cyclic compounds with a ring of cyclopentane, cyclohexane, benzene, or naphthalene. **Bull.Chem.Soc.Japan**, v. 52, p. 1297-1314, 1979.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esterificação do ácido graxo com um monoálcool.....	5
Figura 2.2 - Transesterificação de um triacilglicerídeo (éster) com um monoálcool.....	5
Figura 4.1 – Entalpia de vaporização dos alcanos líquidos lineares em função do número de carbonos.....	53
Figura 4.2 – Comparação entre entalpias de formação dos alcanos listados na Tabela 4.2.....	54
Figura 4.3 – Comparação entre dados de entalpias de formação dos compostos listados na Tabela 4.14.....	64
Figura 4.4 – Comparação entre dados de entropias absolutas na fase gasosa dos compostos listados na Tabela 4.15.....	67
Figura 4.5 – Comparação entre entropias absolutas líquidas dos compostos listados na Tabela 4.17.....	72
Figura 4.6 – Comparação entre entropias absolutas na fase líquida dos compostos listados na Tabela 4.34.....	82
Figura 4.7- Esterificação de ácidos graxos ($m_o=4$). Efeito da temperatura nas conversões dos ácidos para diferentes alcoóis.....	88
Figura 4.8 – Esterificação de ácidos graxos. Efeito da razão álcool-ácido (m_o) nas conversões dos ácidos para diferentes alcoóis.....	88
Figura 4.9 – Efeito das ligações insaturadas dos ácidos nas reações de esterificação com etanol ($m_o = 4$).	89

LISTA DE TABELAS

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição percentual dos ácidos graxos nas amostras de biodiesel dos óleos vegetais analisados.....	8
Tabela 2.2 – Contribuições de grupos do método de Joback e Reid (1987).....	34
Tabela 3.1 – Grupos moleculares.....	38
Tabela 3.2 – Entalpias de vaporização de alcanos	40
Tabela 3.3 – Análise do grupo (-COOH) em ácidos carboxílicos lineares.....	42
Tabela 3.4 – Entropias dos alcanos líquidos.....	43
Tabela 3.5 – Análise do grupo (-OH).....	46
Tabela 3.6 – Condições reacionais experimentais de reações de esterificação com diferentes ácidos e alcoóis de vários autores.....	49
Tabela 4.1 – Valores de entalpias dos alcanos líquidos lineares no estado padrão.....	51
Tabela 4.2 – Comparação entre entalpias de formação estimadas e experimentais de alcanos líquidos lineares.....	54
Tabela 4.3 – Análise da contribuição de entalpia do grupo (>CH-).	55
Tabela 4.4 – Análise da contribuição de entalpia do grupo (H ₂ C=CH-).	56
Tabela 4.5 – Análise da contribuição de entalpia do grupo (-HC=CH-).	56
Tabela 4.6 – Análise da contribuição de entalpia do grupo (-COO-).	57
Tabela 4.7 - Análise da contribuição de entalpia do grupo (HCOO-).....	58
Tabela 4.8 – Análise da contribuição de entalpia do grupo (-COOH).	58
Tabela 4.9 – Análise da contribuição de entalpia do ácido fórmico.	59
Tabela 4.10 – Análise da contribuição de entalpia do grupo (>CHOH).....	60
Tabela 4.11 – Análise da contribuição de entalpia do grupo(-OH).....	60
Tabela 4.12 – Análise da contribuição de entalpia do grupo (HOH).....	61

Tabela 4. 13 – Contribuições de grupos para entalpias de formação na fase líquida.....	61
Tabela 4.14 – Comparação entre entalpias de formação estimadas e da literatura de compostos químicos com cadeias lineares.....	62
Tabela 4.15 – Estimativa das entropias de gases no estado padrão.....	66
Tabela 4.16 – Estimativas de k' pela Equação 4.14.2 para diversos compostos químicos.....	70
Tabela 4.17 – Estimativa das entropias de líquidos no estado padrão.....	70
Tabela 4.18 – dados utilizados para o cálculo das entropias dos líquidos.....	71
Tabela 4.19 – Análise das contribuições de entropias dos grupos (-CH ₂ -) e (-CH ₃).....	73
Tabela 4.20 – Análise da contribuição de entropia do grupo (-COO-).	74
Tabela 4.21 – Dados para as estimativas das entropias absolutas na fase líquida.	74
Tabela 4.22 – Análise da contribuição de entropia do grupo (HCOO-).	75
Tabela 4.23 – Dados para estimativa da entropia absoluta em fase líquida do formiato de metila.....	75
Tabela 4.24- Análise da contribuição de entropia do grupo (-COOH).	75
Tabela 4.25- Análise da contribuição de entropia do ácido fórmico.....	76
Tabela 4.26- Análise da contribuição de entropia do grupo (-OH).....	76
Tabela 4.27- Análise da contribuição de entropia do grupo (>CHOH).....	77
Tabela 4.28- Dados para as estimativas das entropias absolutas.	77
Tabela 4.29- Análise da contribuição de entropia do grupo (H ₂ C=CH-)	78
Tabela 4.30- Análise da contribuição de entropia do grupo (-HC=CH-).....	78
Tabela 4.31- Análise da contribuição de entropia do grupo (>CH-).....	79
Tabela 4.32- Análise da contribuição de entropia do grupo (HOH).....	79
Tabela 4.33 – Contribuições dos grupos de entropias para a fase líquida.....	80
Tabela 4.34 – Comparação entre entropias estimadas pela Equação 4.15 e publicadas na literatura.....	81
Tabela 4.35 – Condições reacionais experimentais de reações de esterificação com diferentes ácidos alcoóis de várias referências.....	83

Tabela 4.36 – Comparação entre as frações molares estimadas e experimentais considerando solução não ideal.....	85
Tabela 4.37 - Comparação entre as frações molares estimadas e experimentais considerando solução ideal.....	86

APÊNDICE

APÊNDICE I

Método de contribuições de grupos para a fase líquida

Método de contribuições de grupos desta dissertação

Tabela 1 – Contribuições de grupos para entropias absolutas e entalpias de formação na fase líquida

<i>Grupos</i>	Δ_S [J/(mol.K)]	Δ_H [kJ/mol]
-CH ₃	84,3	-81,4
-CH ₂ -	31,9	-26,4
-HC=CH-	57,3	68,1
>CH-	-24,4	27,2
>C<	-98,9	73,2
H ₂ C=CH-	116,3	21,9
-COO-	44,7	-351,3
HCOO-	14,2	-378,4
-COOH	131,8	-463,2
HCOOH	76,0	-491,7
-OH	111,3	-234,4
>CHOH	59,1	-189,2
HOH	84,3	-352,4

As Equações 1 e 2 estimam, respectivamente, entalpias de formação padrão e entropia absoluta padrão, ambas em fase líquida. As contribuições dos grupos, Δ_H e Δ_S , estão dispostas na Tabela 1 deste apêndice.

$$\Delta H_{f,l}^0 = 66,6 + \sum_i n_i \Delta_H \quad (1)$$

$$S_l^0 = \sum_i n_i \Delta_S \quad (2)$$