



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



EQUILÍBRIO QUÍMICO NAS REAÇÕES DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL

Lucas Rodrigues

Uberlândia – MG

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



EQUILÍBRIO QUÍMICO NAS REAÇÕES DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL

Lucas Rodrigues

**Orientadora: Miria Hespanhol Miranda
Reis**

**Monografia de graduação apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários para a
aprovação na disciplina de Trabalho de
Conclusão de Curso do curso de Graduação
em Engenharia Química.**

Uberlândia – MG

2018

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE LUCAS RODRIGUES APRESENTADA
À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA EM 20 DE DEZEMBRO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^ª. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis
Orientadora – FEQUI/UFU

Prof^ª. Dra. Vicelma Luiz Cardoso
FEQUI/UFU

Discente de Doutorado Eduardo de Paulo Ferreira
FEQUI/UFU

Discente de Doutorado Lidianne Pereira Bessa
FEQUI/UFU

AGRADECIMENTOS

A todos que acreditaram, que festejaram e foram companheiros, nos melhores e nos piores momentos.

Aos meus pais, Lúcia e Vani, por ignorarem a distância e não deixarem de estar presentes e por nunca terem deixado de sonhar em ver meus sonhos sendo alcançados.

Aos meus irmãos, Bruno, Hugo e Natália, por serem meus melhores amigos desde o início.

Aos irmãos que Uberlândia me deu, Paulo, Gabriel e Matheus, pois minha jornada não seria a mesma sem vocês.

À Patricia, por ser a melhor amiga, por me ensinar tanto sobre amor e carinho.

Aos amigos verdadeiros conquistados durante a graduação, em especial Larissa, Ricardo, Thais, Camilla, Renata, Yuri, Maria, Natália, Pedro, Gabrielly, Paulo, Igor, Ana, Malu e Diogo.

Aos professores que transmitiram seus conhecimentos e suas experiências, me ensinando tudo o que eu sei sobre a Engenharia Química.

À professora Miria, pela orientação neste trabalho.

“O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza de seus sonhos.”
Eleanor Roosevelt

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	ii
Lista de Abreviaturas.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Justificativa	1
1.2 – Objetivos	1
1.3 – Divisão do trabalho.....	2
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – Biodiesel	3
2.2 – Equilíbrio Químico Homogêneo	4
2.3 – Estimativa dos parâmetros termodinâmicos	7
2.3.1 – Abordagem de Anikeev <i>et al.</i> (2011).....	7
2.3.2 – Abordagem de Arvelos (2013).....	9
2.3.2.1 – Temperatura normal de ebulição, T_b	10
2.3.2.2 – Temperatura crítica (T_c), Pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (ω)	11
2.4 – Cálculo do equilíbrio químico	13
2.4.1 – Cálculo do equilíbrio químico em reações de sintetização de ésteres de ácidos graxos.....	15
2.4.2 – Cálculo do equilíbrio químico em reações de transesterificação de triglicerídeos com metanol.....	17
2.4.3 – Influência do excesso de metanol	19
2.4.4 – Efeito da pressão total	19
3 - CONCLUSÕES.....	21
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Reação de transesterificação de triglicerídeos	3
Figura 2.2 – Diagrama de fases P-T de duas misturas binárias. A curva 1 contém ácido palmítico (PA) e metanol; a curva 2 contém tripalmitina e metanol. Os pontos indicam as coordenadas dos pontos críticos de cada mistura.	15
Figura 2.3 – Constantes de equilíbrio em função da temperatura das reações I a III.	16
Figura 2.4 – K_{ϕ} em função da temperatura à pressão fixa de 110 bar nas reações I a III.	16
Figura 2.5 – Conversão de equilíbrio das reações I a III, à pressão física de 110 bar e relação estequiométrica entre os componentes.	17
Figura 2.6 – Constantes de equilíbrio em função da temperatura das reações IV a VI.	18
Figura 2.7 – Conversão de equilíbrio das reações IV a VI, à pressão física de 130 bar e relação estequiométrica entre os componentes.	18
Figura 2.8 – Influência do excesso de metanol na conversão de equilíbrio da reação VI em função da temperatura. As razões metanol/TL são 10/1 (1), 20/1 (2), 30/1 (3) e 40/1 (4).	19
Figura 2.9 – Influência da pressão total na conversão de equilíbrio em função da temperatura. Razão metanol/LATG de 10/1. As pressões são de 150 bar (1), 200 bar (2), 250 bar (3), 300 bar (4) e 400 bar (5).	20

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Composição de ácidos graxos de diversas fontes utilizadas na produção de biodiesel	3
Tabela 2.2 – Valores das temperaturas de ebulição, temperatura crítica e pressão crítica de trioleína utilizando diferentes métodos preditivos	8
Tabela 2.3 – Parâmetros críticos, temperatura de ebulição e fator acêntrico usados nos cálculos de equilíbrio químico.	8
Tabela 2.4 – Cálculo das entalpias e entropias padrão dos compostos selecionados. Cálculo dos coeficientes da equação da dependência da capacidade calorífica com a temperatura: $C_p = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3$, J/mol K.....	9
Tabela 2.5 – Propriedades e referências bibliográficas dos métodos de estimação avaliados no trabalho de Arvelos (2013)	10
Tabela 2.6 – Temperaturas normais de ebulição (T_b) calculadas pelos métodos MJR, MCG, MMP e MMG	11
Tabela 2.7 – Valores de temperatura crítica calculados por diferentes métodos de contribuição de grupos	11
Tabela 2.8 – Valores de pressão crítica calculados por diferentes métodos de contribuição de grupos.....	12
Tabela 2.9 – Valores de T_c , P_c e ω regredidos para triglicerídeos, ésteres e glicerol a partir de dados de pressão de saturação (P^{vp}) e densidade de líquidos (ρ^{liq})....	12
Tabela 2.10 – Média do desvio médio relativo (MDMR) em T_c e P_c estimados por métodos de contribuição de grupos em relação aos valores estimados para a equação de Peng-Robinson para triglicerídeos, ésteres e glicerol	13

Lista de Abreviaturas

CH ₃ OH	Metanol
H ₂ O	Água
GLI	Glicerol
LA	Ácido linólico
MA	Método de Ambrose
MCG	Método de Constantinou-Gani
MDMR	Média do desvio médio relativo
ME	Metil estearato
MJR	Método de Joback-Reid
ML	Metil linoleato
MMG	Método de Marrero-Gani
MML	Metil linolenato
MMP	Método de Marrero-Marehoj
MO	Metil oleato
MP	Metil palmitato
OA	Ácido oleico
PA	Ácido palmítico
TE	Triestearina
TL	Trilinoleína
TLL	Trilinolenina
TO	Trioleína
TP	Tripalmitina

Resumo

O biodiesel tem se apresentado nas últimas décadas como um ótimo substituto dos combustíveis fósseis, sendo menos emissor de gases nocivos à atmosfera terrestre e menos contribuinte ao aumento do aquecimento global. Para o desenvolvimento de suas aplicações, um número crescente de estudos está sendo realizado pela comunidade científica mundial em diversas áreas, como sobre a composição e qualidade do biocombustível, seus impactos ambientais, sociais e econômicos. Na área da engenharia química, o foco principal de estudo é no tocante dos métodos de produção de biodiesel. A rota supercrítica, que compreende as reações de transesterificação de triglicerídeos provenientes de óleos vegetais em condições de operação superiores às propriedades críticas dos álcoois de cadeia curta, mostra-se como alternativa à rota subcrítica por não apresentar glicerina e água como subprodutos das transesterificações, assim como altos rendimentos apesar da dificuldade ocasionada pela necessidade de operação em condições extremas de temperatura e pressão. Para o cálculo das constantes e conversões de equilíbrio das reações de transesterificação, são necessárias as propriedades dos compostos envolvidos, porém tais dados são escassos na literatura devido à complexidade dos reagentes e das misturas reacionais. Sendo assim, são necessários métodos de estimação de tais propriedades. As duas abordagens apresentadas neste trabalho utilizaram métodos de contribuição de grupos para a predição de parâmetros críticos (temperatura e pressão), temperatura normal de ebulição, capacidades caloríficas, entalpias e entropias, e fator acêntrico. O estudo do equilíbrio químico realizado através da determinação das constantes de equilíbrio em função de temperatura, composição da mistura reacional, não-idealidade através dos coeficientes de fugacidade e os efeitos de pressão e excesso de metanol para o cálculo das conversões de equilíbrio apontam condições ótimas de operação para temperaturas de 600 a 650 K e pressões acima de 110 bar.

Palavras-chave: Biodiesel, Óleos vegetais, Transesterificação, Equilíbrio Químico, Rota supercrítica.

Abstract

Biodiesel has been shown in recent decades as a great substitute for fossil fuels, being a less harmful gases emitter to Earth's atmosphere and a least contributor to global warming. For the development of its applications, a growing number of studies are being conducted by the global scientific community in various areas, such as on the composition and quality of the biofuel, its environmental, social and economic impacts. In the area of chemical engineering, the main focus of study is in the methods of production of biodiesel. The supercritical route, on which the triglyceride transesterification reactions from vegetable oils takes place in operating conditions exceed the critical properties of the lower alcohols, shows up as an alternative to subcritical route because of the absence of glycerin and water as by-products of transesterifications, as well as high yields despite the difficulty caused by the need for operation in extreme conditions of temperature and pressure. For the calculation of equilibrium constants and conversions of the transesterification reactions, it is necessary to know thermodynamic properties of the compounds involved, but such data are scarce in the literature due to the complexity of the reagents and reactional mixtures. Therefore, estimation methods are required for determination of such properties. The two approaches presented in this work used group contribution methods for the prediction of critical parameters (temperature and pressure), normal boiling temperatures, heat capacities, enthalpies and entropies, and acentric factors. The study of chemical equilibrium is held by the determination of equilibrium constants as a function of temperature, composition of the reaction mixture, non-ideality by fugacity coefficients and pressure effects and excess methanol for the calculation of equilibrium conversions point optimum conditions for operating temperatures of 600 to 650 K and pressures above 110 bar.

Keywords: Biodiesel, Vegetable oils, Transesterification, Chemical equilibrium, Supercritical route.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 - Justificativa

Historicamente, as principais fontes de energia exploráveis no mundo são de caráter não-renovável, especialmente as originais de petróleo, como gasolina, querosene e óleo diesel. Estudos realizados no final do século XX revelaram que as principais reservas de petróleo do mundo devem se esgotar em cerca de 100 anos (SCHUCHARDT, 2011).

O uso de combustíveis fósseis é a principal causa do aumento de concentração de gases causadores do efeito estufa na atmosfera, o que, junto de outros fatores, acarreta o aumento da temperatura terrestre e posteriores derretimentos de geleiras polares e elevação do nível do mar.

Tendo em vista esta conjuntura preocupante, diversas tecnologias estão sendo desenvolvidas há algumas décadas com o objetivo de obtenção de novas rotas viáveis de geração de fontes de energia renováveis que acarretem menores impactos ambientais. No início do século XX foi iniciado o desenvolvimento do biodiesel como um substituto natural e renovável do óleo diesel de petróleo.

Para o desenvolvimento de suas aplicações, um número crescente de estudos está sendo realizado pela comunidade científica mundial em diversas áreas, como sobre a composição e qualidade do biocombustível, seus impactos ambientais, sociais e econômicos. Na área da engenharia química, o foco principal de estudo é no tocante dos métodos de produção de biodiesel.

Um fator importante a ser analisado otimização da produção de combustíveis é o estudo do equilíbrio químico das reações envolvidas. Não apenas a taxa de reação deve ser levada em conta, uma vez que observações experimentais apontam que, enquanto as taxas de reação são diretamente proporcionais à temperatura, as conversões de equilíbrio são inversamente proporcionais à essa grandeza, fazendo com que a análise do equilíbrio químico tenha grande peso nas tomadas de decisão para planejamento, dimensionamento e *startup* dos processos industriais.

1.2 - Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo estudar o cálculo do equilíbrio químico das reações de transesterificação, assim como compreender diferentes métodos para a estimação das propriedades termodinâmicas necessárias para tal devido à carência de estudos acerca destas propriedades.

1.3 – Divisão do trabalho

Este trabalho está dividido em três capítulos, contando com o de introdução.

O capítulo 2 trata de uma revisão bibliográfica sobre o biodiesel, sua obtenção e os cálculos do equilíbrio químico das reações envolvidas, contando com quatro seções. Na primeira é discutida a definição e origem do biocombustível, as reações envolvidas em sua produção e suas principais rotas; a segunda apresenta uma fundamentação teórica acerca dos cálculos do equilíbrio químico homogêneo; a terceira conta com abordagens matemáticas de dois autores para a estimativa das propriedades dos ácidos graxos, triglicerídeos e ésteres, já que há pouco ou nenhum estudo experimental confiável para todos os compostos, por serem diversos e complexos; por fim, a quarta seção do capítulo 2 contém os cálculos do equilíbrio químico para as reações de transesterificação de alguns triglicerídeos visando a obtenção de condições ótimas com relação às conversões de equilíbrio.

No capítulo 3 é realizada uma conclusão dos métodos de estimação dos parâmetros termodinâmicos das substâncias envolvidas nas reações e das melhores condições de operação, seguindo uma abordagem matemática.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Biodiesel

O biodiesel é definido como um combustível não derivado de petróleo, consistindo de uma mistura de alquilésteres derivados tanto da transesterificação de triglicerídeos, presentes em óleos vegetais e gorduras animais, quanto da esterificação de ácidos graxos livres com álcoois de baixo peso molecular (LOTERO *et al.*, 2005).

Segundo Dermibas (2002), essencialmente nenhuma modificação mecânica é necessária para substituir o óleo diesel por diesel em motores de combustão mantendo-se o mesmo desempenho, o que evidencia a viabilidade da utilização do biodiesel como combustível. Além disso, há menor quantidade de enxofre e de compostos aromáticos no biodiesel, seu ponto de fulgor é menor e é maior a sua biodegradabilidade (MARTINI, 1998). A Tabela 2.1 mostra as composições típicas de alguns óleos vegetais utilizados para a produção de biodiesel.

Tabela 2.1 – Composição de ácidos graxos de diversas fontes utilizadas na produção de biodiesel (%)

Ácido graxo	Soja	Milho	Algodão	Uva	Olívia	Amendoim	Palma	Cacau	Girassol
Palmítico	11,0	12,0	27,3	7,0	10,2	12,5	43,7	0,1	5,5
Oleico	21,8	30,5	18,3	22,1	78,1	37,9	39,8	48,1	19,5
Linoleico	53,3	52,1	50,3	67,2	7,1	41,3	10,5	4,9	68,5
Estearico	4,2	2,5	2,0	3,0	2,5	2,5	4,5	44,6	4,7

Fonte: Ramos et. al. (2011)

A transesterificação de triglicerídeos, representada na Figura 2.1, é o principal método de produção de biodiesel devido à sua presença em elevada composição em óleos orgânicos (NARASIMHARAO *et al.*, 2007; FALCÃO, 2011). A Figura 2.1 mostra a representação da reação de alcoólise de um triglicerídeo com um álcool de baixo peso molecular, que pode ocorrer ou não na presença de catalisadores ácidos ou alcalinos, homogêneos ou heterogêneos:

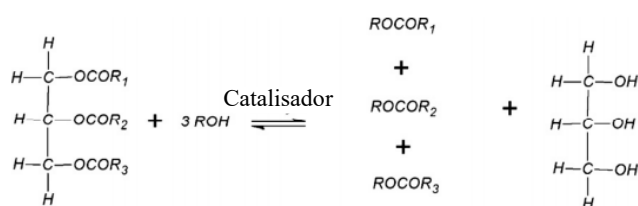


Figura 2.1 – Reação de transesterificação de triglicerídeos

Fonte: Tan e Lee, 2011

A estequiometria da reação requer 1 mol de triglicerídeo para 3 mols de álcool. Um excesso de álcool é sempre utilizado de forma a deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos (FALCÃO, 2011). A transesterificação pode ocorrer em condições ditas subcríticas ou supercríticas, ou seja, em condições operacionais abaixo ou acima do ponto crítico do álcool quando puro.

A rota subcrítica produz alta quantidade de glicerol puro, que não possui uso prático, sendo necessário seu processamento para obtenção de derivados mais economicamente viáveis. Na rota supercrítica é comum a observação de altas conversões dos triglicerídeos a ésteres de cadeia longa, no entanto esta rota ainda está limitada a condições extremas de temperatura e pressão, além da formação de um grande excesso de metanol. Ainda assim, a reação seguindo a rota supercrítica se completa na ordem de grandeza de minutos, enquanto os processos convencionais duram algumas horas até se completarem.

Apesar da grande atenção direcionada à produção de biodiesel pela transesterificação de triglicerídeos originários de óleos vegetais, é carente a investigação científica dessas reações, principalmente no que diz respeito ao equilíbrio químico. A falta de dados termodinâmicos confiáveis para os compostos participantes, triglicerídeos, ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos ocorre por estes serem compostos complexos.

A motivação para o uso do estado supercrítico na produção do biodiesel se dá pelo fato de se evitar a miscibilidade parcial da fase líquida dos reagentes (álcool e óleo) e de se obter uma fase homogênea na mistura reacional. Entretanto, já foi mostrado por estudos recentes que a heterogeneidade da mistura reacional ainda persiste mesmo acima do ponto crítico do álcool quando puro.

Com o aumento da temperatura, as ligações de hidrogênio diminuem, ou seja, a polaridade do metanol diminui no estado supercrítico. Sendo assim, o metanol tem comportamento hidrofóbico com a diminuição da sua constante dielétrica. Como resultado, os triglicerídeos, que são moléculas não polares, podem ser solvatados com o metanol supercrítico, formando uma mistura homogênea, facilitando o contato entre os reagentes da reação.

2.2 - Equilíbrio químico homogêneo

A fundamentação teórica a seguir para os cálculos de equilíbrio químico em reações transcorridas em uma única fase e o critério de equilíbrio de fases provém de Smith *et. al.* (2007).

A taxa e a conversão de equilíbrio de uma reação química dependem da pressão, da temperatura e da composição dos reagentes, sendo taxa de reação aceitável atingida somente na presença de catalisadores adequados. A taxa de reação é proporcional à temperatura de operação, o que implica que levando apenas em consideração essa variável, qualquer reator deveria operar nas maiores temperaturas possíveis. No entanto, há casos em que a conversão de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, como na reação de oxidação do dióxido de enxofre em trióxido de enxofre conduzida com um catalisador de pentóxido de vanádio. De tal observação conclui-se que tanto o equilíbrio quanto a taxa devem ser levados em conta nos processos com objetivos comerciais. Ainda, as conversões de equilíbrio são passíveis de tratamento termodinâmico, ao contrário das taxas de reação.

A energia livre de Gibbs total de um sistema fechado, a T e P constantes, deve diminuir durante uma reação irreversível, sendo a condição de equilíbrio é atingida quando G^t alcança seu valor mínimo, como explicitado na Equação 2.1.

$$(dG^t)_{T, P} = 0 \quad (2.1)$$

O diferencial total da energia de Gibbs é fornecido através da relação fundamental de propriedades termodinâmicas para sistemas monofásicos, como expresso na Equação 2.2.

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.2)$$

Sendo que n representa o número total de mols do sistema, V representa o volume da mistura, dP representa o diferencial da pressão, S representa a entropia do sistema, T representa a temperatura, μ_i representa o potencial químico da espécie i e dn_i representa a variação do número de mols da espécie i no sistema.

Cada dn_i pode ser substituído pelo produto $v_i d\varepsilon$, sendo $d\varepsilon$ a variação do grau de avanço da reação e v_i o coeficiente estequiométrico do componente i , cujo valor é definido como positivo se i for um produto da reação ou negativo se reagente. Assim, a Equação 2.3 é apresentada por:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i v_i \mu_i d\varepsilon \quad (2.3)$$

O lado direito da Equação 2.3, por ser nG uma função de estado, é uma diferencial exata, o que implica que a Equação 2.4 é expressa por:

$$\sum_i v_i \mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial \varepsilon} \right]_{T, P} = \left[\frac{\partial(nG^t)}{\partial \varepsilon} \right]_{T, P} \quad (2.4)$$

Pela Equação 2.1, a parcela à direita da Equação 2.4 é zero. Temos então a Equação 2.5, que é considerada um critério de equilíbrio em reações químicas.

$$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad (2.5)$$

Pela definição de fugacidade e levando-se em consideração a expressão da energia de Gibbs da espécie i no seu estado padrão, o termo μ_i pode ser eliminado da Equação 2.5, resultando na Equação 2.6.

$$\ln \prod_i (\hat{f}_i / f_i^0) = \ln \prod_i (\hat{a}_i)^{v_i} = \frac{-\sum_i v_i G^0}{RT} \quad (2.6)$$

Onde $\hat{f}_i$ representa o coeficiente de fugacidade da espécie i em mistura, $\hat{a}_i$ representa a atividade da espécie i na solução, R representa a constante universal dos gases e T a temperatura em que ocorre a reação. Na forma exponencial, a Equação 2.5 se transforma na Equação 2.7, que apresenta a definição da constante de equilíbrio K_{eq}

$$\prod_i (\hat{a}_i)^{v_i} = \exp\left(\frac{-\sum_i v_i G^0}{RT}\right) \equiv K_{eq} \quad (2.7)$$

O numerador da fração incluída no exponencial da Equação 2.7 pode ser simplificado como na Equação 2.8.

$$\sum_i v_i G^0 \equiv \Delta G^0 \quad (2.8)$$

onde ΔG^0 é chamado de variação da energia de Gibbs padrão da reação a uma pressão fixa, dependente apenas da temperatura.

Os efeitos de temperatura sobre a constante de equilíbrio são dados na Equação 2.9.

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta G_0^0 - \Delta H_0^0}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^0}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} \frac{dT}{T} \quad (2.9)$$

ΔH^0 representa a variação da entalpia padrão da reação e, assim como ΔG^0 , é avaliada na temperatura de referência T_0 (normalmente de 298,15 K) e a uma pressão de referência. ΔC_p^0 é obtido a partir da capacidade calorífica das substâncias envolvidas na reação, sendo definida pela Equação 2.10.

$$\Delta C_p^0 = \sum_i v_i C_{p_i}^0 \quad (2.10)$$

Os dados de capacidade calorífica de gases, entalpia e energia livre de Gibbs de formação para ésteres, triglicerídeos e glicerol disponíveis na literatura são escassos, sendo

assim necessário o uso de métodos de contribuição de grupos para a estimativa dessas propriedades. Ademais, para o cálculo dos coeficientes de atividade são necessários os dados de coeficientes de fugacidade das espécies presentes na mistura reacional.

2.3 - Estimativa dos parâmetros termodinâmicos

Estão disponíveis na literatura diversas abordagens para a estimativa dos dados termodinâmicos de cada composto envolvido nas reações de obtenção do biodiesel necessários para os cálculos do equilíbrio, utilizando métodos de contribuição de grupos. Nós tópicos seguintes são apresentadas as abordagens realizadas por Anikeev *et al.* (2011) e Arvelos (2013).

2.3.1 - Abordagem de Anikeev *et al.* (2011)

A abordagem realizada por Anikeev *et al.* (2011) estimou os parâmetros termodinâmicos de triglicerídeos, ácidos graxos livres e os ésteres envolvidos na transesterificação de óleos vegetais com metanol, permitindo o cálculo do equilíbrio químico pela rota supercrítica. Todas as equações, tabelas e figuras apresentadas nessas seções foram adaptadas de Anikeev *et al.* (2011).

Para estimar a constante de equilíbrio de uma reação e prever seu comportamento em uma faixa de T e P, são necessários dados termodinâmicos e físico-químicos, sendo eles dependentes de temperatura e pressão críticas, temperatura normal de ebulição, entalpias e entropias padrão de formação dos compostos envolvidos, capacidade calorífica como função da temperatura e o fator acêntrico. Para a maioria dos compostos orgânicos complexos, estes parâmetros não se encontram disponíveis na literatura, devido principalmente pois há degradação dos triglicerídeos em temperaturas acima de 250 °C, formando glicerol e acroleína, e do ponto crítico do metanol quando puro.

Nesse trabalho, o autor compara os parâmetros críticos e as temperaturas de ebulição dos compostos com os métodos de Lydersen, Thodos e Riedel (BRETSCHNEIDER, 1966), de Joback (1987) e o método descrito em Marrero e Gani (2001), calculados a pressões na ordem de 0,01 bar, com dados publicados na literatura (WEBER, *et al.*, 1999). Esses resultados estão resumidos na Tabela 2.2.

Segundo a Tabela 2.2, os valores de P_c possuem desvios pequenos entre si. Devido à sua relativa simplicidade, o método de Riedel foi escolhido. Os cálculos de T_c foram realizados pelo método de Thodos. Os valores de T_b foram calculados pela Equação 2.11 descrita por Meissner.

Tabela 2.2 – Valores das temperaturas de ebulição, temperatura crítica e pressão crítica de trioleína utilizando diferentes métodos preditivos

Parâmetro	Métodos			
	Descrito em Marrero e Gani (2001)	Riedel (BRETSCHNEIDER, 1966)	Thodos (BRETSCHNEIDER, 1966)	Publicado em Weber (1999)
T _b , K	854	743,5	–	–
T _c , K	1038	1245	945,6	947
P _c , bar	4,6	4,5	–	4,7

Fonte: Anikeev (2011)

$$T_b = \frac{637R_d^{1,47} + B}{P_{ch}} \quad (2.11)$$

Sendo B uma constante, R_d a refração molar e P_{ch} o paracoro, cujos valores são estimados pelo método de contribuição de grupos de Eisenlohr *et al.* (BRETSCHNEIDER, 1966).

O fator acêntrico ω foi calculado pela Equação 2.12, descrita em Reid *et al.* (1982)

$$\omega = \frac{3}{7} \log(P_c) \frac{\theta}{\theta - 1} - 1 \quad (2.12)$$

sendo θ o valor obtido pela a razão entre T_b e T_c .

Utilizando os métodos escolhidos, os resultados dos cálculos dos parâmetros para diversos ácidos graxos, triglicerídeos, metanol e glicerol encontram-se na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Parâmetros críticos, temperatura de ebulição e fator acêntrico usados nos cálculos de equilíbrio químico.

Composto	Fórmula molecular	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	Fator acêntrico (ω)
Ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	634	775	15	1,08
Ácido oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	632	770	13,9	1,18
Ácido linólico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	627	775	13,0	1,18
Palmitato de metila	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	599	763	16,5	0,92
Oleato de metila	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	696	867	11,2	0,83
Linoleato de metila	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	701	875	11,6	0,82
Tripalmitina	C ₅₂ H ₉₈ O ₆	646	811	12,4	0,82
Trioleína	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	696	867	11,2	0,83
Trilinoleína	C ₅₇ H ₉₈ O ₆	860	945	4,6	1,86
Metanol	CH ₃ OH	337,8	521,6	79,9	0,56
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	562	725	66,7	1,51

Fonte: Anikeev (2011)

As entalpias, entropias e energias livres de Gibbs padrão (a 298,15 K) de cada composto, assim como suas dependências com a temperatura, devem ser conhecidas. Não há valores publicados na literatura para a maioria dos compostos estudados nesse trabalho. Por essa razão, os parâmetros termodinâmicos foram calculados pelo método de Joback (1987), como apresentado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Cálculo das entalpias e entropias padrão dos compostos selecionados. Cálculo dos coeficientes da equação da dependência da capacidade calorífica com a temperatura: $C_p = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3$, J/mol K

Composto	$-\Delta H_f$ (J/mol)	$-\Delta S_f$ (J/mol K)	A_0	A_1	$-A_2 \cdot 10^4$	$-A_3 \cdot 10^8$
Ácido palmítico	723840	1556	218,82	1,099	2,404	0
Ácido oleico	647900	1627	246,3	1,192	2,786	0
Ácido linólico	530680	1503	216,8	1,202	2,943	0
Palmitato de metila	711490	1656	214,7	1,103	2,113	0
Oleato de metila	635550	1727	208,7	1,277	3,376	0
Linoleato de metila	518330	1602	196,2	1,279	3,697	0
Tripalmitina	205390	5027	627,5	3,106	10,55	0
Trioleína	182570	5481	1399,3	1,792	2,967	0
Trilinoleína	1473610	4867	2059,0	0,208	5,344	0
Metanol	201090,78	128,9	23,56	0,0064	-0,336	-3,125
Glicerol	584721,1	490,4	15,01	0,428	3,017	8,957

Fonte: Anikeev (2011)

2.3.2 – Abordagem de Arvelos (2013)

Em seu trabalho, a autora avalia uma diversidade de métodos de estimação de propriedades termodinâmicas necessárias referentes aos componentes envolvidos nas reações de obtenção do biodiesel, escassas na literatura. A Tabela 2.5 resume todos os métodos revisados pela autora, assim como as referências bibliográficas.

Nas próximas seções serão apresentados os resultados da estimação das propriedades citadas na Tabela 2.5 de diversas substâncias, citadas a seguir com suas abreviações indicadas entre parênteses: tripalmitina (TP), tristearina (TE), trioleína (TO), trilinoleína (TL), trilinolenina (LL), metil palmitato (MP), metil estearato (ME), metil oleato (MO), metil linoleato (ML), metil linolenato (MLL) e glicerol (GLI).

2.3.2.1 – Temperatura normal de ebulição (T_b)

Os valores estimados de temperatura normal de ebulição utilizando os métodos de Joback-Reid (MJR), Constantinou-Gani (MCG), Marrero-Pardillo (MMP) e Marrero-Gani (MMG) para as substâncias supracitadas são apresentadas na Tabela 2.6.

Observa-se que o MJR apresenta as estimativas mais discrepantes em relação ao conjunto de métodos avaliados. Segundo Santander *et al.* (2012), pode-se dizer que a incerteza da medida está em torno de 10% para as substâncias estudadas.

A autora compara os valores estimados com alguns valores obtidos na literatura. Para TP, TE e TO, foi usado como referência Goodrum e Geller (2002); para MP, ME, MO e ML, Graboski e McCormick (1998); para EL, EO e EP, Santander (2012); para GLI, Perry e Green (1999).

Tabela 2.5 – Propriedades e referências bibliográficas dos métodos de estimação avaliados no trabalho de Arvelos (2013)

Propriedade	Método
Temperatura normal de ebulição (T_b)	JOBACK; REID (1987) – MJR, CONSTANTIOU; GANI (1994) – MCG, MARRERO-MAREJOH; PADMILLO-FONTDEVILLA (1999) – MMP, MARRERO; GANI (2001) - MMG
Propriedades críticas: Temperatura (T_c), Pressão (P_c) e Volume (V_c)	AMBROSE (1980) – MA, MJR, MCG e MMG
Fator acêntrico (ω)	PITZER (1955) – RP, KESLER; LEE (1976) – RKL, AMBROSE; WALTON (1989) – RAW, EDMISTER (1958) – RE e HAN; PENG (1993) – RHP
Pressão de saturação (P^{vp})	Reidel (POLING <i>et al.</i> , 2001) e RAW
Capacidade calorífica de gases ideais (C_{pG})	MJR, RIHANI; DORAISWAMY (1965) – MRD
Capacidade calorífica de líquidos (C_{pL})	BONDI (1966), ZONG <i>et al.</i> (2010) Reidel (POLING <i>et al.</i> , 2001), CHEN 1965),
Entalpia de valorização (ΔH^{vap})	VETERE (1979), Método de Watson (Poling <i>et al.</i> , 2001), MCG
Entalpia de formação do gás no estado padrão (H_f^0)	MJR, MCG, MMG
Energia de Gibbs do gás no estado padrão (G_f^0)	MJR, MCG, MMG

Fonte: Arvelos (2013)

As médias gerais encontradas dos desvios percentuais dos métodos MJR, MCG, MMP e MMG em relação aos valores consultados na literatura para substância são, respectivamente, 46,26%, 8,03%, 20,20% e 8,60%.

Tabela 2.6 – Temperaturas normais de ebulição (T_b) calculadas pelos métodos MJR, MCG, MMP e MMG

Subst.	T_b (K)				Subst.	T_b (K)			
	MJR	MCG	MMP	MMG		MJR	MCG	MMP	MMG
TP	1540,50	806,67	1073,31	825,51	ML	700,66	603,65	646,10	611,06
TE	1677,78	827,41	1131,75	847,72	MLL	704,82	603,63	647,82	612,92
TO	1690,26	827,40	1135,12	849,66	EP	669,46	593,61	624,02	596,64
TL	1702,74	827,38	1138,55	851,58	EE	715,22	613,28	654,66	617,41
TLL	1715,22	827,36	1141,99	853,48	EO	719,38	613,27	656,32	619,23
MP	646,58	583,02	611,51	585,48	EL	723,54	613,25	657,99	621,03
ME	692,34	603,68	642,69	607,27	ELL	727,70	613,23	606,12	622,82
MO	696,50	603,67	644,39	609,17	GLI	544,14	509,41	644,39	520,17

Fonte: Arvelos (2013)

O método escolhido pela autora para cálculos posteriores da temperatura normal de ebulição foi o MMG.

2.3.2.2 – Temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (ω)

Os valores calculados para as temperaturas e pressões críticas são apresentados nas Tabelas 2.7 e 2.8.

Tabela 2.7 – Valores de temperatura crítica calculados por diferentes métodos de contribuição de grupos

Subst.	T_c (K)					Subst.	T_c (K)				
	MA	MJR*	MJR	MCG	MMG		MA	MJR*	MJR	MCG	MMG
TP	898,20	3008,84	1575,55	958,80	1009,48	ML	756,24	875,31	754,12	774,89	789,37
TE	883,13	4487,05	2212,84	976,93	1031,86	MLL	711,71	884,05	757,13	775,86	792,46
TO	915,98	4019,30	1967,48	977,88	1035,11	EP	745,12	835,00	740,40	763,86	772,40
TL	918,89	3666,24	1780,98	978,82	1038,31	EE	759,51	883,43	757,52	781,60	793,26
TLL	922,01	3389,76	1635,10	979,76	1041,47	EO	761,26	890,97	759,54	782,53	796,30
MP	737,26	811,52	731,74	754,28	761,21	EL	763,04	898,87	761,85	783,46	799,30
ME	752,52	858,95	748,96	772,95	783,07	ELL	764,87	907,14	764,45	784,38	802,26
MO	754,36	866,94	751,39	773,92	786,24	GLI	752,56	702,69	657,83	669,08	679,87

Nota: Para os cálculos de temperatura crítica pelo MJR, a primeira coluna (*) representa o cálculo utilizando T_b do próprio método MJR e a segunda representa o cálculo utilizando T_b do MMG.

Fonte: Arvelos (2013)

Comparando-se a temperatura crítica estimada pelo MJR com T_b de MMG e a T_c dos demais métodos, para todas as substâncias, a T_c manteve-se numa mesma faixa de valores.

Na Tabela 2.8 observa-se que a pressão predita oscila na ordem crescente para os métodos MJR, MCG, MA e MMG para a maioria dos compostos.

Tabela 2.8 – Valores de pressão crítica calculados por diferentes métodos de contribuição de grupos

Subst.	P_b (bar)				Subst.	P_b (bar)			
	MA	MJR	MCG	MMG		MA	MJR	MCG	MMG
TP	5,09	2,70	3,67	7,29	ML	13,07	11,63	11,53	13,37
TE	4,58	2,25	3,28	7,32	MLL	13,34	12,05	11,74	13,54
TO	4,82	2,36	3,34	7,52	EP	13,15	11,56	11,80	13,59
TL	5,07	2,50	3,39	7,25	EE	12,23	10,19	10,51	12,57
TLL	5,35	2,60	3,45	7,36	EO	12,00	10,53	10,69	12,71
MP	13,81	12,36	12,55	14,19	EL	12,47	10,90	10,88	12,87
ME	12,55	10,84	11,12	13,05	ELL	12,72	11,28	11,07	13,01
MO	12,80	11,22	11,32	13,21	GLI	103,78	70,38	53,81	67,84

Fonte: Arvelos (2013)

Foi realizada a regressão das temperaturas e pressões críticas e do fator acêntrico levando-se em conta que essa operação deve ser utilizada apenas como um direcionamento para valores fisicamente aceitáveis e que nem todas as substâncias envolvidas nas reações possuem dados suficientes para o uso da regressão. Os parâmetros baseados nos dados experimentais de pressão de saturação e densidade de líquidos, não referenciados no corpo do presente trabalho, mas contidos na dissertação da autora, estão dispostos na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 – Valores de T_c , P_c e ω regredidos para triglicerídeos, ésteres e glicerol a partir de dados de pressão de saturação (P^{vp}) e densidade de líquidos (ρ^{liq})

Subst.	T_c	P_c	ω	DMR (%)		Subst.	T_c	P_c	ω	DMR (%)	
	(K)	(bar)	(-)	P^{vp}	ρ^{liq}		(K)	(bar)	(-)	P^{vp}	ρ^{liq}
TP	996,08	6,61	2,0267	1,54	3,22	ML	806,26	16,00	0,8344	0,68	2,16
TE	1028,41	6,08	1,9220	1,19	3,77	MLL	806,43	16,37	0,8573	0,76	2,43
TO	1023,38	6,35	1,9895	0,29	1,44	EP	756,67	14,96	1,0241	0,79	2,04
TL	-	-	-	-	-	EE	785,22	13,77	1,0046	1,79	2,88
TLL	-	-	-	-	-	EO	805,28	14,44	0,8134	0,38	2,70
MP	766,20	15,88	0,8884	0,21	2,60	EL	800,93	14,53	0,8912	0,25	3,11
ME	793,39	14,80	0,9384	0,67	2,71	ELL	798,39	14,86	0,9167	0,32	2,35
MO	772,87	14,85	1,0673	1,73	2,20	GLI	819,67	75,11	0,7492	0,25	0,72

Fonte: Arvelos (2013)

Observa-se que o conjunto dos parâmetros regredidos para a equação de Peng-Robinson ofereceram bons resultados de densidade e pressão de saturação. Para o glicerol que possui ponto crítico definido em $T_c = 850$ K e $P_c = 75$ bar (NIKITIN *et al.*, 1993), a regressão apresentou um desvio para T_c de 3,56% e de 015% para P_c , o que indica que o ajuste de dados experimentais a uma equação de estado pode ser uma estratégia para inferir sobre o ponto crítico de algumas substâncias.

Após os cálculos das propriedades críticas e do fator acêntrico para os compostos participantes das reações, a autora realizou uma análise da média dos desvios médios relativos para cada método trabalhado, para determinar, portanto, o método de contribuição de grupos que melhor descreve o comportamento da pressão crítica e temperatura crítica dessas substâncias. De maneira geral, o MMG mostrou-se superior para satisfazer a esse objetivo. Os valores das médias dos desvios médios relativos para cada método trabalhado são apresentados na Tabela 2.10.

Tabela 2.10 – Média do desvio médio relativo (MDMR) em T_c e P_c estimados por métodos de contribuição de grupos em relação aos valores estimados para a equação de Peng-Robinson para triglicerídeos, ésteres e glicerol

DMR (%)								
MA		MJR			MCG		MMG	
T_c	P_c	T_c^*	T_c	P_c	T_c	P_c	T_c	P_c
6,66	18,40	143,89	47,25	42,57	3,95	35,51	1,81	14,12

Fonte: Arvelos (2013)

2.4 – Cálculo do equilíbrio químico

Para um sistema com i componentes e j reações linearmente independentes

$$\prod_{i=1}^N v_{ji} (\mu_i^0 + RT(\ln y_i + \ln \Phi_i + \ln P)) = 0; j = 1, 2, \dots, N_R \quad (2.13)$$

N_R corresponde ao número de reações linearmente independentes, N corresponde ao número de componentes presentes na mistura reacional, v_{ji} é a matriz de coeficientes estequiométricos do componente i na j -ésima reação, y_i representa a composição do componente i e Φ_i representa o coeficiente de fugacidade do composto i , que leva em conta o desvio de seu estado real em relação à idealidade.

O primeiro componente da Equação 2.13, chamado de K_{Tj} , possui valor negativo e depende apenas da temperatura e da natureza do componente i . Sua definição é apresentada pela Equação 2.14a.

$$-\ln K_{Tj} \equiv \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^N \nu_{ji} \mu_i^0 \quad (2.14a)$$

ou

$$\ln K_{Tj} \equiv -\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^N \nu_{ji} \Delta G_i^f (T, P = 1 \text{ bar}) \quad (2.14b)$$

Sendo ΔG_i^f dado pela Equação 2.15.

$$\Delta G_i^f (T, P = 1 \text{ bar}) = \Delta H_i^f (T, P = 1 \text{ bar}) - T \Delta S_i^f (T, P = 1 \text{ bar}) \quad (2.15)$$

O segundo componente da Equação 2.13 define a constante de equilíbrio K_{Yj} que é expressa através da Equação 2.16 em termos das frações molares dos componentes.

$$\ln K_{Yj} = \sum_{i=1}^N \nu_{ji} \ln y_i \quad (2.16)$$

O terceiro componente da Equação 2.13 leva em conta a não-idealidade do meio, segundo a Equação 2.17.

$$\ln K_{\Phi j} = \sum_{i=1}^N \nu_{ji} \ln \Phi_i(T, P, y) \quad (2.17)$$

O quarto componente da Equação 2.13, $\sigma_j \ln P$, leva em conta a influência da pressão do meio reacional no estado de equilíbrio de acordo com o princípio de Le Châtelier, sendo $\sigma_j = \sum_{i=1}^N \nu_{ji}$.

Combinando as Equações 2.13, 2.14b, 2.16 e 2.17, a razão dos diferentes fatores da constante de equilíbrio em cada uma das j equações pode ser escrita segundo a Equação 2.18^a.

$$\frac{K_{Yj} K_{\Phi j} P^{\sigma_j}}{K_{Tj}} = 1 \quad (2.18a)$$

ou

$$K_{Yj} = \frac{K_{Tj}}{K_{\Phi j} P^{\sigma_j}} \quad (2.18b)$$

As Equações 2.18a e 2.18b permitem a determinação da influência da temperatura e da pressão no equilíbrio químico para cada caso particular. Para equações que ocorrem sem variação no número de mols, ou seja ($\sigma_j = 0$) o efeito da pressão pode ser desprezado, uma vez que está presente apenas implicitamente na forma dos coeficientes de fugacidade, conforme a Equação 2.17.

Nas próximas seções são apresentados os cálculos do equilíbrio químico de diversas reações pertinentes à obtenção do biodiesel. O autor utilizou de métodos iterativos de relaxamento para resolução dos problemas dinâmicos, utilizando como parâmetros as taxas das reações diretas e inversas, as concentrações dos componentes no meio reacional, os coeficientes estequiométricos dos reagentes e produtos e também funções derivadas das constantes de equilíbrio conforme já foram demonstradas. Demonstrações mais detalhadas desses métodos matemáticos estão presentes no trabalho do autor, não sendo o objetivo do presente texto.

2.4.1 – Cálculo do equilíbrio químico em reações de sintetização de ésteres de ácidos graxos

Sejam as seguintes Equações:



De acordo com o diagrama de fases desenvolvido por Anikeev (2011) representado pela Figura 2.2, é mais interessante que este conjunto de reações seja realizado em regiões em que a pressão ultrapasse os 100 bar e as temperaturas variem entre 600 e 650 K. A Figura 2.3 apresenta as constantes de equilíbrio para cada uma das reações (I), (II) e (III) calculadas a partir da Equação 2.18b.

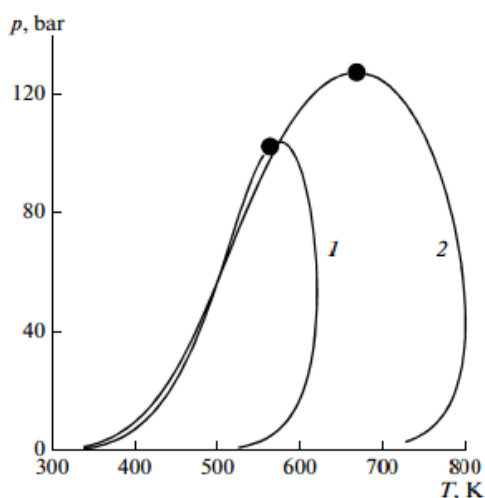


Figura 2.2 – Diagrama de fases P-T de duas misturas binárias. A curva 1 contém ácido palmítico (PA) e metanol; a curva 2 contém tripalmitina e metanol. Os pontos indicam as coordenadas dos pontos críticos de cada mistura.

Fonte: Anikeev (2011).

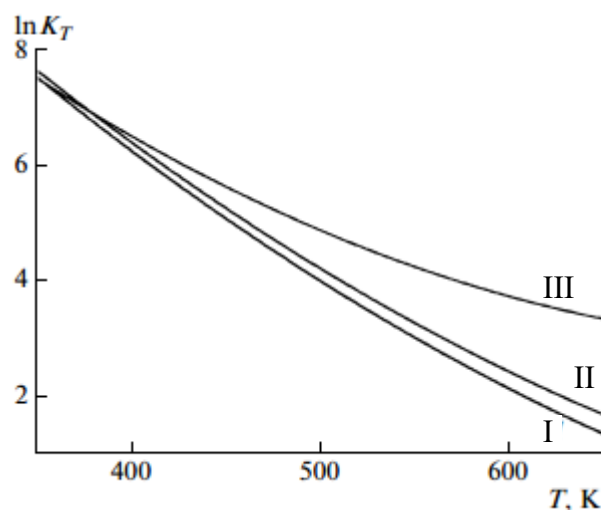


Figura 2.3 – Constantes de equilíbrio em função da temperatura das reações I a III.
Fonte: Anikeev (2011).

Os valores de K_T na aproximação do estado de gás ideal são necessários para o cálculo de K_Y . A Figura 2.4 mostra os valores de K_ϕ calculados à pressão fixa de 110 bar. Tais resultados foram obtidos para cada temperatura em que o equilíbrio foi atingido, o que ilustra a extensão da não-idealidade da mistura na influência sobre o equilíbrio químico. As inflexões nas curvas da figura são explicadas pela alta não-linearidade da relação entre K_ϕ e temperatura e composição.

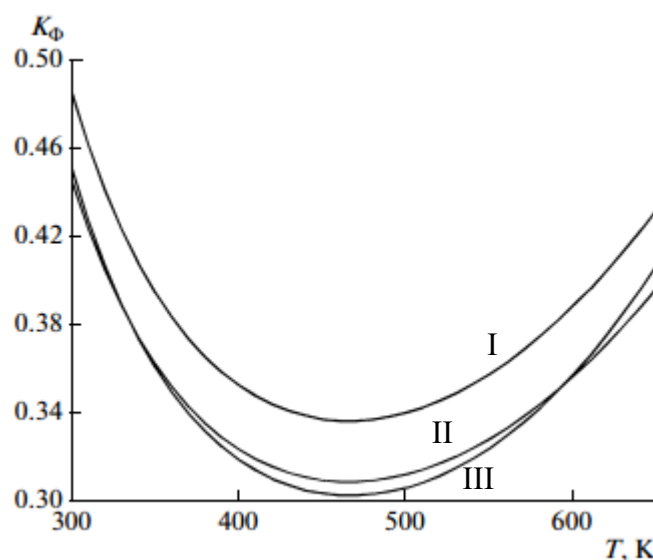


Figura 2.4 - K_ϕ em função da temperatura à pressão fixa de 110 bar nas reações I a III.
Fonte: Anikeev (2011).

A Figura 2.5 ilustra as conversões de equilíbrio das Equações I a III *versus* temperatura. Os cálculos foram realizados à pressão fixa de 110 bar e relação estequiométrica entre os componentes.

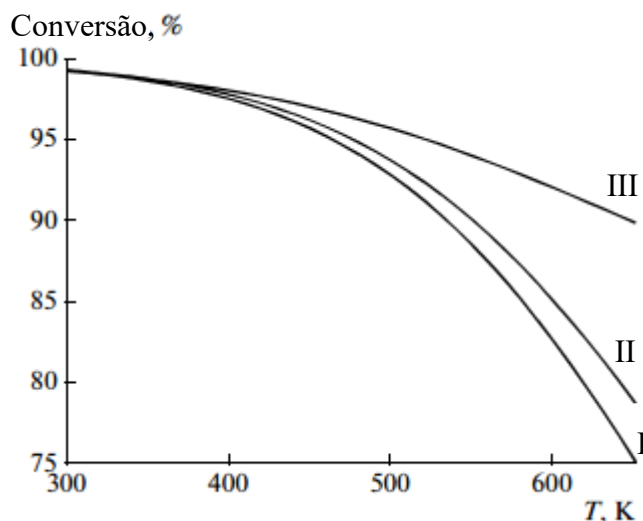


Figura 2.5 – Conversão de equilíbrio das reações I a III, à pressão física de 110 bar e relação estequiométrica entre os componentes.

Fonte: Anikeev (2011).

2.4.2 – Cálculo do equilíbrio químico em reações de transesterificação de triglicerídeos com metanol

Sejam as reações:



PATG representa a tripalmitina; OATG a trioleína; TL representa a trilinoleína; CH_3OH o metanol; PAME o palmitato de metila; OAME o oleato de metila; e LAME o linoleato de metila.

Os cálculos das constantes de equilíbrio foram realizados de forma análoga àqueles presentes na seção 2.4.1, diferenciando apenas a pressão, que foi fixada em 130 bar, sendo os resultados resumidos nas Figuras 2.6 e 2.7.

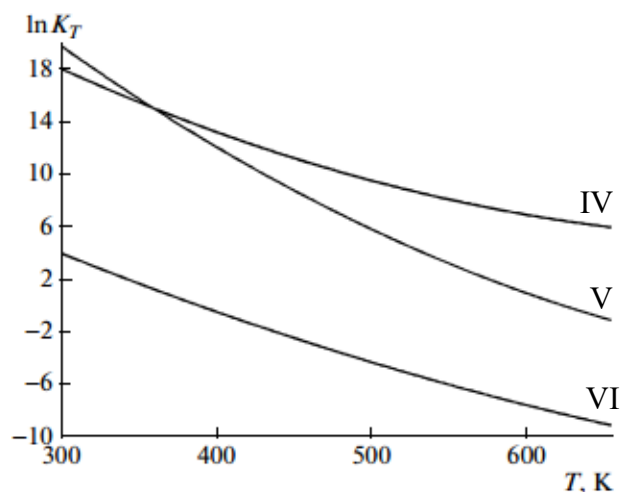


Figura 2.6 – Constantes de equilíbrio em função da temperatura das reações IV a VI.
Fonte: Anikeev (2011).

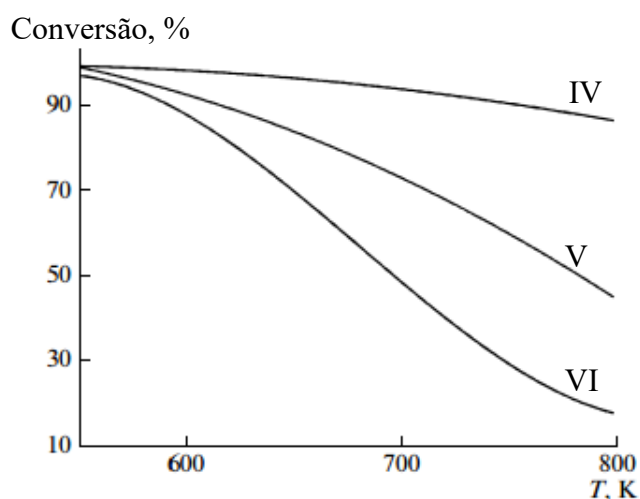


Figura 2.7 – Conversão de equilíbrio das reações IV a VI, à pressão física de 130 bar e relação estequiométrica entre os componentes.
Fonte: Anikeev (2011).

Em todas as operações optou-se pela relação estequiométrica dos reagentes das reações de I a VI das seções 2.4.1 e 2.4.2. A fim de se realizar uma análise mais abrangente e mais condizente com as condições reais de operação de reatores nos processos de obtenção do biodiesel, o autor realizou estimativas adicionais para discutir a influência do excesso de metanol e da pressão total do sistema. Nas próximas seções, tais abordagens são descritas, sendo utilizado a trilinoleína (TL, Equação VI), selecionada para a realização de todos os cálculos.

2.4.3 – Influência do excesso de metanol

Ao se utilizar diversas razões entre metanol e TL, é possível avaliar a influência do excesso de metanol na conversão de equilíbrio. A Figura 2.8 apresenta a conversão de equilíbrio da Equação VI em função da temperatura adotando-se razões metanol/LATG iguais a 10/1 (1), 20/1 (2), 30/1 (3) e 40/1 (4).

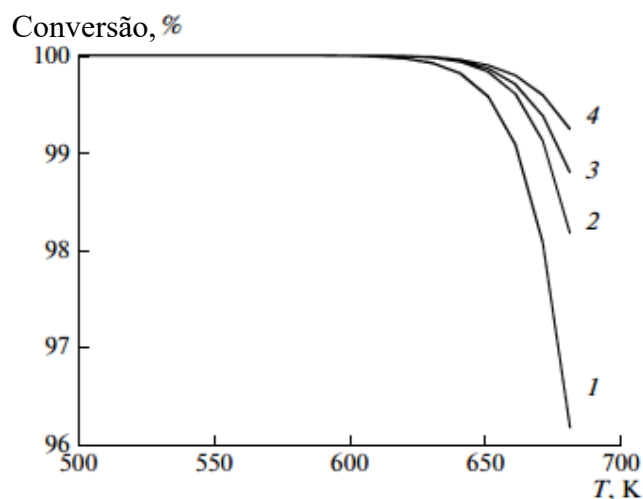


Figura 2.8 – Influência do excesso de metanol na conversão de equilíbrio da reação VI em função da temperatura. As razões metanol/TL são 10/1 (1), 20/1 (2), 30/1 (3) e 40/1 (4).

Fonte: Anikeev (2011).

Os cálculos foram realizados à pressão fixa de 130 bar. De acordo com a Figura 2.8, é possível atingir conversões de equilíbrio próximas a 100% em temperaturas abaixo de 625 K. A partir dessa temperatura os valores de conversão começam a cair, pois acima dessa condição o metanol se torna um vapor superaquecido, fazendo com que haja maior distanciamento das condições de gás ideal. No entanto, esta condição de temperatura não é de interesse prático.

2.4.4 – Efeito da pressão total

A pressão total do sistema apenas irá influenciar as conversões de equilíbrio quando o sistema for altamente não-ideal, pois tais condição implica em mudanças na constante K_ϕ . A Figura 2.9 mostra os cálculos da conversão de equilíbrio da Equação VI, à razão metanol/LATG fixa de 10/1 para diferentes pressões totais do sistema, sendo elas 150 bar (1), 200 bar (2), 250 bar (3), 300 bar (4) e 400 bar (5).

Em temperaturas abaixo de 640 K, a variação da pressão total do meio reacional não tem influência significativa na conversão de equilíbrio. Como a região de interesse de

operação dos reatores é abaixo de 625 K, o resultado dessa análise é muito interessante em meios práticos, pois como não há grandes variações na conversão de equilíbrio para pressões diferentes, pode-se adotar o limite mínimo de pressão viável de operação dos reatores, configurando um processo menos oneroso e mais seguro.

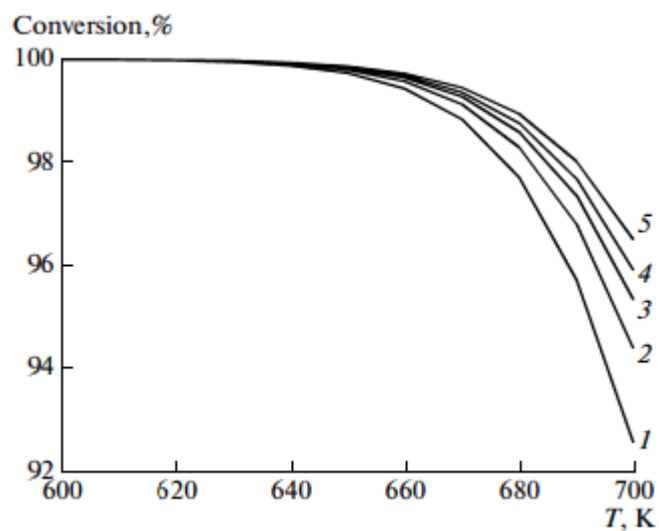


Figura 2.9 – Influência da pressão total na conversão de equilíbrio em função da temperatura. Razão metanol/LATG de 10/1. As pressões são de 150 bar (1), 200 bar (2), 250 bar (3), 300 bar (4) e 400 bar (5).
Fonte: Anikeev, 2011.

3 - CONCLUSÕES

Para o cálculo das constantes e conversões de equilíbrio das reações de transesterificação, são necessárias propriedades dos compostos envolvidos, sendo tais dados escassos na literatura devido à complexidade dos reagentes e das misturas reacionais. Assim, são necessários métodos de estimação de tais propriedades. As duas abordagens apresentadas neste trabalho utilizaram métodos de contribuição de grupos para a predição de parâmetros críticos (temperatura e pressão), temperatura normal de ebulição, capacidades caloríficas, entalpias e entropias e fator acêntrico.

O trabalho de Arvelos (2013) estima diversos parâmetros, sendo os supracitados apresentados neste trabalho. Para a estimativa da temperatura normal de ebulição foram utilizados os métodos MJR, MCG, MMP e MMG, sendo o último o escolhido para cálculos posteriores por ser o que melhor descreve o comportamento de T_b , com uma média geral de desvio percentual a dados disponíveis na literatura igual a 8,60%. Para os parâmetros críticos de temperatura e pressão dos compostos, a autora utilizou os métodos MA, MJR, MCG e MMG, sendo o MMG também o método escolhido para os cálculos de temperatura e pressão críticas dos compostos. A autora também realizou a regressão dos parâmetros críticos e do fator acêntrico para a equação de Peng-Robinson para obter um direcionamento para valores fisicamente aceitáveis.

O trabalho de Anikeev (2011) utiliza dos métodos de Lydersen, Thodos e Riedel, MJR e MMG para estimar os parâmetros críticos e as temperaturas normais de ebulição dos compostos, além do método de Thodos adicional à estimativa de T_c . O autor escolheu o método de Riedel para os cálculos de P_c e o método de Thodos para os cálculos de T_c ; o fator acêntrico foi calculado pela equação descrita em Reid *et al.* (1982). As entalpias, entropias e capacidades caloríficas foram estimadas através do método de Joback (1987).

O estudo do equilíbrio químico realizado por Anikeev (2011) seguindo a determinação das constantes de equilíbrio em função de temperatura, composição da mistura reacional, não-idealidade através dos coeficientes de fugacidade e os efeitos de pressão e excesso de metanol para o cálculo das conversões de equilíbrio apontam condições ótimas de operação para temperaturas de 600 a 650 K e pressões acima de 110 bar.

REFERÊNCIAS

- ANIKEEV, V. I.; STEPANOV, D. A.; ERMAKOVA, A. Phase and chemical equilibria in the transesterification reaction of vegetable oils with supercritical lower alcohols. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 85, 1336-1346, 2011.
- ARVELOS, S. Avaliação de métodos de contribuição de grupos sobre o desempenho da Equação de Peng-Robinson na avaliação do equilíbrio químico e de fases envolvendo triglicerídeos, ésteres e glicerol. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- BRETSCHNEIDER, S. Properties of Gases and Liquids. Khimiya. Leningrado, 1966
- DERMIBAS, A. Biodiesel from vegetables oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management*, 43, 2349-2356, 2002.
- DERMIBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*, 44, 2093-2109, 2003.
- LOTERO, E.; LUI, Y.; LOPEZ, D. E.; SWWANNAKARN, K.; Bruce, D. A.; GOODWIN, J. G. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 5353.
- FALCÃO, P. W. C. Produção de Biodiesel em Meio Supercrítico. Tese (Doutorado). UFRJ, Rio de Janeiro, 2011. 305p.
- GOODRIM, J. K.; GELLER, D. P. Rapid thermogravimetric measurements of boiling points and vapor pressure of saturated medium and long-chain triglycerides. *Bioresources technology*, v. 84, p. 75-80, 2002.
- GRABOSKI, M.; MCCORMICK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Prog. Energy Combust. Sci.*, v. 24, p. 125-164, 1998.
- JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chemical Engineering Communications*. v. 57, p. 233. 1987.
- MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*. v. 183–184, p. 183, 2001.
- MARTINI, N.; SCHELL, S. Plant oils as fuels: present state of future developments. *Proceedings of the Symposium*, 1997 February 16-18; Potsdam, Germany. Berlin: Springer, p. 6, 1998.
- NARASIMHARAO, K.; LEE, A.; WILSON, K. Catalysts in Production of Biodiesel: A Review. *Journal of Biobased Material and Bioenergy*, v. 1, 19-30, 2007.
- NIKITIN, E. D.; PAVLOV, P. A.; SKRIPOV, P. V. Measurement of the criteria properties of thermally unstable substances and mixtures by the pulse-heating method. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 25, p. 869-880, 1993.
- PERRY, H. R.; GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7a ed. 1999.
- RAMOS, L. P., SILVA, F. R., MANGRICH, A. S., CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 3, p. 385, 2011.

REID, R.; PRAUSNITS, D.; SHERWOOD, T. The Properties of Gases and Liquids. Khimiya, Leningrado, 1982.

SANTANDER, C. M. G.; RUEDA, S. M. G.; SILVA, N. L.; CAMARGO, C. L.; KIECKBUSCH, T. G.; MACIEL, M. R. W. Measurements of normal boiling points of fatty acid ethyl esters and triacylglycerols by thermogravimetric analysis. Fuel, v. 92, p. 158-161, 2012.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. Química Nova. v. 24, p. 247. 2011.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à termodinâmica da engenharia química. 7 ed. LTC editora. Rio de Janeiro, 2007.

TAN, K.; LEE, K. T. A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges. Renewable and Sustainable Energy Review, 15, 2452-2456, 2011.

WEBER, W.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. Vapour-liquid-equilibria and calculations using the Redlich-Kwong-Aspen-equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO₂ and propane. Fluid Phase Equilib. v. 158-160, p. 695. 1999.