



PREDIÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR E DO CALOR DE VAPORIZAÇÃO DE COMPOSTOS RELACIONADOS À PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

M. D. R. OLIVEIRA¹, C. A. B. CRISOSTOMO¹, L. M. DIAS¹, B. V. SANTOS¹ e M. R. FRANCO JR¹

¹ UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA – INSTITUTO DE QUÍMICA – Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis.
moilton@ufu.br

RESUMO: Após a extração de materiais gordurosos de uma fonte oleica “na zona rural” são necessários alguns passos para a separação e purificação deste material. Dessa forma, a análise e projeto destes processos requerem o conhecimento de propriedades termo físicas, tais como calor específico, pressão de vapor, tensão superficial etc. É bastante conhecido que pressão de vapor e entalpia de vaporização estão entre as propriedades essenciais para se realizar balanços de massa e energia em processos da agroindústria. Portanto, neste trabalho propõem-se obter a pressão de vapor e a entalpia de vaporização de alguns ésteres de ácidos graxos empregando-se o método das áreas de Maxwell associado às equações de estado. Comparações com correlações da literatura, bem como com valores experimentais, poderão ser feitas quando esta grandeza se encontrar disponível, assim como preditas visando estimativas para projetos.

PALAVRAS-CHAVE: Regra de Maxwell; Renovável; Equação de estado; Biocombustível.

1. INTRODUÇÃO

O aumento contínuo na demanda de combustíveis fósseis por economias emergentes, tão bem quanto os prejuízos ambientais (efeito green house, poluição e mudança global climática), tem motivado uma pesquisa para fontes energéticas sustentáveis e renováveis de forma a repor combustíveis fósseis para futuro

energético seguro. A única fonte de carbono orgânico renovável é a biomassa e tem sido dito que ela é uma fonte de energia renovável com o mais alto potencial para suprir as necessidades de energia da sociedade moderna (Lynde et al., 1991; Class, 1998). Combustíveis derivados da biomassa, ou biofuels, são agora vistos como opção apropriada devido a sua renovabilidade, emissão gasosa menos agressiva e biodegradabilidade. Entre estas, biodiesel é a alternativa promissora com potencial para repor a ameaçadora escassez de petróleo (Somerville et al., 2010). Biodiesel é um combustível oxigenado composto de monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gordura animal e é designado pela ASTM B100 (ASTM, 2005).

Um número de passos de separação e purificação é requerido depois da extração de material gorduroso de uma fonte oleica, e a análise e projeto destes processos requerem modelos preditivos para algumas propriedades termo físicas essenciais.

A literatura tem trazido métodos de contribuição de grupos para estimar algumas destas propriedades como é o caso da pressão de vapor (Ceriane et al., 2004), viscosidade (Ceriane et al., 2011), calor específico (Ceriane et al., 2004), propriedades críticas (Marrero e Gani, 2001) e tensão superficial (Diaz-Tovar et al., 2011). Como ilustrado por Su et al. (2011), pressão de vapor e calor de vaporização estão entre as propriedades essenciais quando se deseja efetuar balanços de massa e energia.

A entalpia de vaporização pode, também, ser avaliada em relação à sua dependência com a temperatura através da intensidade de bandas específicas do espectro UV da fase gasosa (Wang et al., 2010). Por exemplo, no método da transpiração (Emel'yanenko et al., 2007), a corrente de gás inerte é saturada com o líquido desejado e a concentração final é determinada por pesagem.

Neste trabalho buscou-se empregar uma metodologia para se encontrar a pressão de vapor e a entalpia de vaporização de ésteres relacionados aos biocombustíveis de forma a se empregar um mínimo de informação experimental. A regra das áreas de Maxwell associada a uma equação de estado cúbica foi usada para prever a pressão de saturação. Os melhores resultados obtidos, face à comparação experimental, foram utilizados para estimar a entalpia de vaporização pela equação de Clausius-Clapeyron.

2. METODOLOGIA.

2.1 Predição ou estimativa de pressão de saturação

Para melhor entender a regra das áreas de Maxwell, considere o tradicional gráfico ou diagrama em se representa a pressão (P) em função do volume (V)

mostrado na Figura 1 que se segue. De forma sumarizada, a equação de estado cúbica possui o comportamento da curva NM que possui todos os pontos à temperatura (T) constante. Dessa forma, existe uma pressão (p_{A1}), que é a pressão de vapor, ou de saturação, do composto de forma que ao somar o as áreas B1-Bmin-C1 e C1-Amáx-A1 o resultado é nulo, ou seja, as áreas se cancelam, e que, portanto, pela Equação 1, pode-se afirmar que:

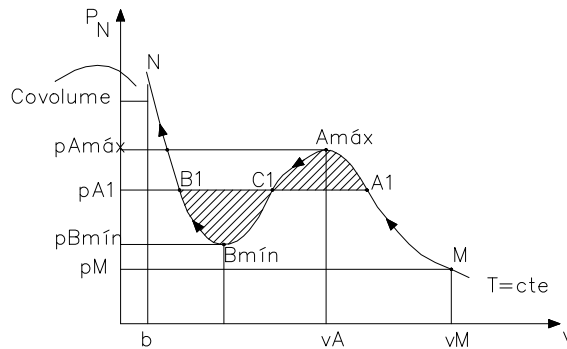


Figura 1 – Gráfico ilustrativo num plano P-V-T para uma substância pura.

$$p_i^{vap} = \frac{\int_{V_i}^{V_v} p dV}{(V_v - V_i)} \quad (1)$$

Em que a pressão p deve ser substituída por uma equação de estado cúbica (EEC) em função da temperatura e volume. Neste trabalho foram empregadas as seguintes equações de estado cúbicas: van der Waals (vdW), Peng-Robinson (PR) e Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) (Poling et al., 2001).

2.2 Estimativa do calor de vaporização

É largamente conhecido que a equação de Clausius–Clapeyron pode ser usada para estimar a entalpia de vaporização (ΔH_i^{vap}) de um composto i como uma função de sua pressão de vapor (p^{vap}) ou da temperatura (T), assim:

$$\frac{dp^{vap}}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{T\Delta V} = \frac{\Delta H^{vap}}{T(V^v - V^l)} \quad (2)$$

em que V^v e V^l denotam os volumes molares de vapor e líquido nas condições de saturação, respectivamente. Ainda, na equação 2, a variação nos volumes molares

$(V^v - V^l)$ pode ser calculada pela mesma equação cúbica empregada para se obter os dados de pressão de vapor em função da temperatura. Assim, para estimar a pressão de saturação, as equações cúbicas já citadas foram empregadas. A equação que proporcionou melhores resultados de pressão de vapor foi utilizada na estimativa de entalpia de vaporização.

3. RESULTADOS

Os resultados obtidos para estimativa da pressão de vapor (P_i^{sat} ou P^{vap}) dos ésteres de ácidos graxos estão ilustrados nas Figuras 2 a 4. Nas Figuras estão contidos os valores experimentais (Su et al., 2011) visando proporcionar comparações com o valor estimado pela equação de estado cúbica (EEC) através da regra das áreas de Maxwell.

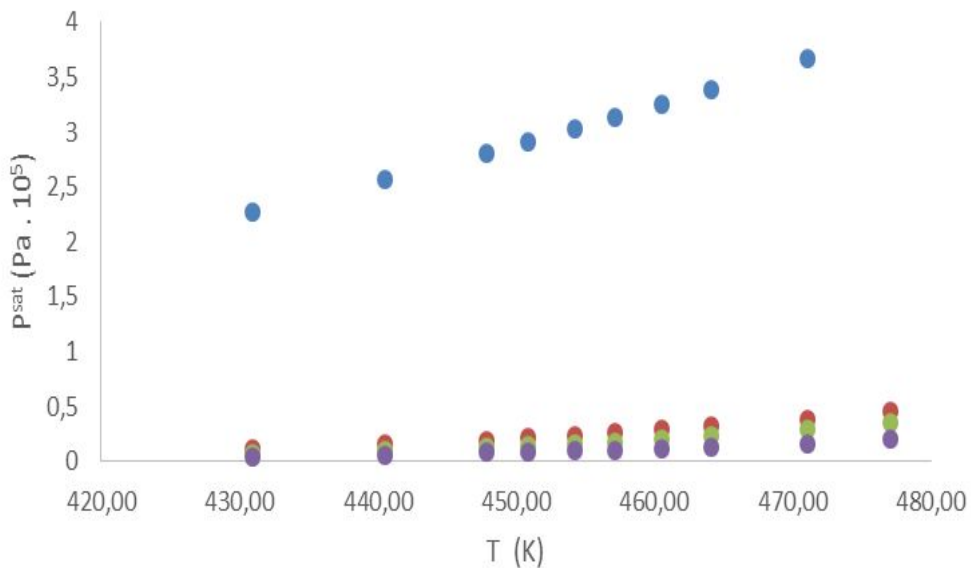


Figura 2 – Pressão de vapor experimental e calculada para o Laureato de metila. (● van der Waals; ● Peng-Robinson; ● PRSV ● Experimental)

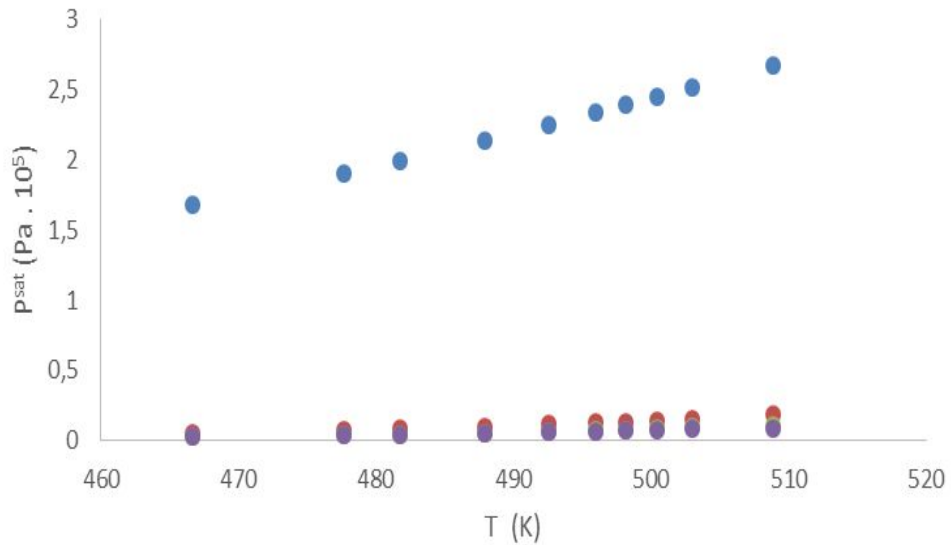


Figura 3 - Pressão de vapor experimental e calculada para o Palmitato de metila.

(● van der Waals; ● Peng-Robinson; ● PRSV; ● Experimental)

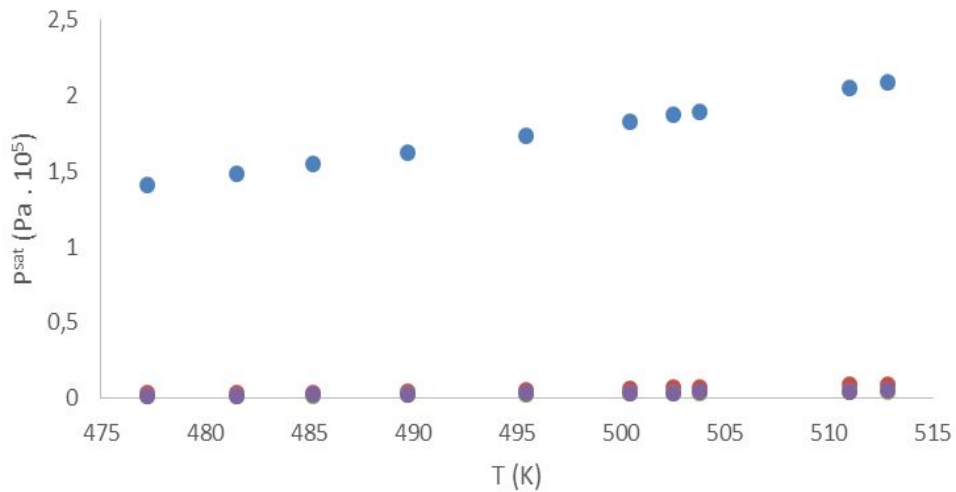


Figura 4 - Pressão de vapor experimental e calculada para o Esterato de metila.

(● van der Waals; ● Peng-Robinson; ● PRSV ● Experimental)

Nota-se que a equação de van der Waals não proporciona resultados confiáveis para predição de pressão de vapor e deve ser negligenciada. Por outro lado, as equações de PR e PRSV podem ser fortemente recomendadas para predição de pressão de saturação para componentes do biodiesel, em especial dos ésteres de ácidos graxos. Pela simplicidade da equação de PR, relativamente à equação de PRSV, sugere-se que a primeira possa ser aplicada para cálculos de projetos, por exemplo, em equipamentos onde os sistemas químicos possuem estes materiais em sua composição.

Os resultados de pressão de vapor estimados (p_{esti}) pelos modelos foram comparados ao experimental (p_{expi}) calculando-se o desvio relativo (DR) para cada ponto bem como o desvio relativo médio (DRM) para todos os N pontos utilizados, as expressões estão dadas pelas equações 3 e 4 que se seguem:

$$DR = \frac{|p_{esti} - p_{expi}|}{p_{expi}} 100\% \quad (3)$$

$$DRM = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|p_{esti} - p_{expi}|}{p_{expi}} \quad (4)$$

A Tabela 1 exhibe os desvios dos valores calculados, ou estimados, em relação aos dados experimentais de p^{sat} disponíveis em NIST ThermoData Engine 103b (2014). Observando-se estes resultados, percebe-se que o menor desvio foi encontrado utilizando-se a equação PRSV, ou seja, é a equação que melhor se ajusta para o cálculo de p^{sat} para ésteres metílicos com alta massa molecular e que, normalmente, estão presentes na composição do bioóleo.

Tabela 1 – Desvios relativos médios dos valores calculados de p^{sat} para cada EEC.

Composto	Faixa de p_i^{sat} (Pa)	DRM(%) vdW	DRM (%) PR	DRM (%) PRSV
Laureato de metila	3605 – 19003	3639,46	150,93	70,56
Palmitato de metila	1881 – 8180	4632,24	106,78	10,09
Esterato de metila	1250 – 4763	7009,09	90,87	16,31

No caso da estimativa da entalpia de vaporização, adotou-se a seguinte metodologia: avaliando-se os valores de desvios relativos na estimativa de pressão de vapor observou-se que o menor desvio de p^{sat} , relativamente ao experimental era quando se aplicava a equação de Peng-Robinson Stryjek-Vera. Dessa forma, esta

última foi utilizada, associada à equação de Clausius–Clapeyron para o cálculo de ΔH^{vap} .

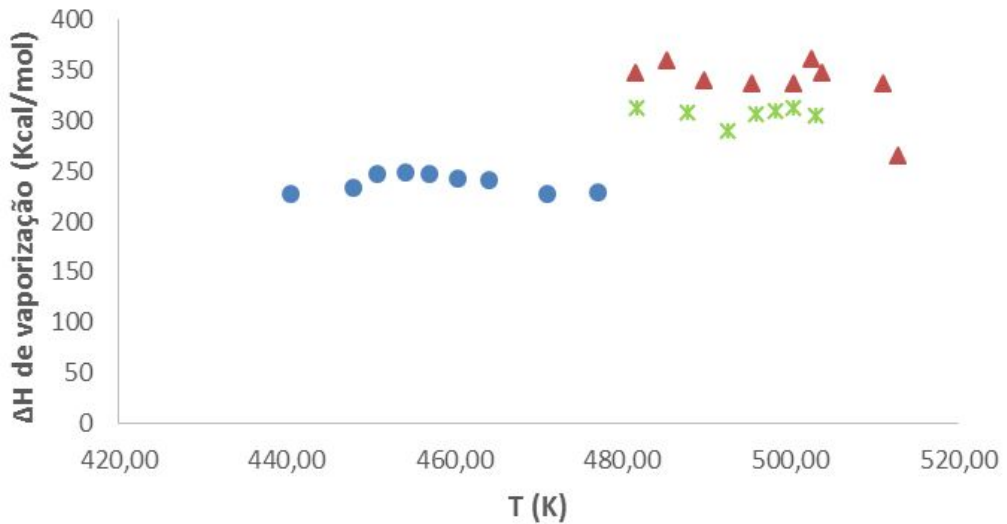


Figura 5- ΔH^{vap} estimado pela equação de Clapeyron utilizando a equação de PRSV. (● Laureato de metila; ▲ palmitato de metila; X esterato de metila).

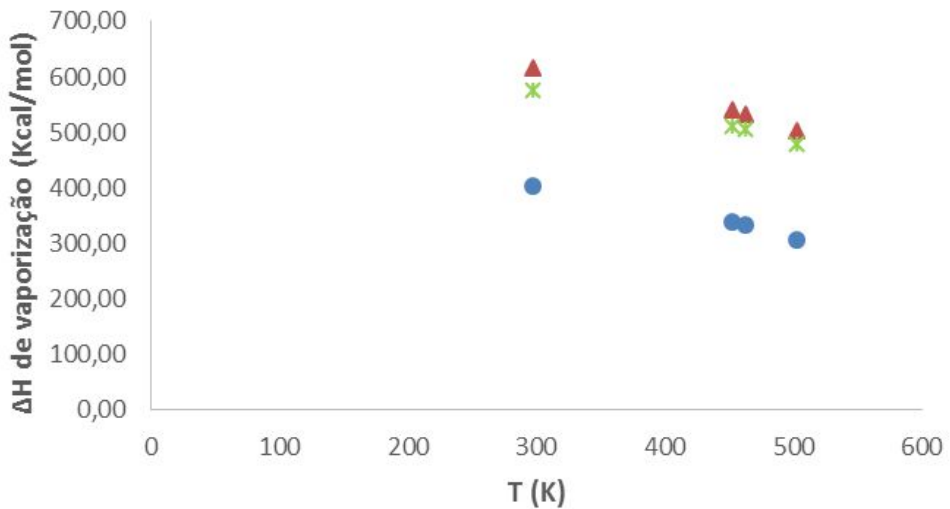


Figura 6 - ΔH^{vap} calculado pela equação de Meyra. (● Laureato de metila; ▲ palmitato de metila; X esterato de metila).

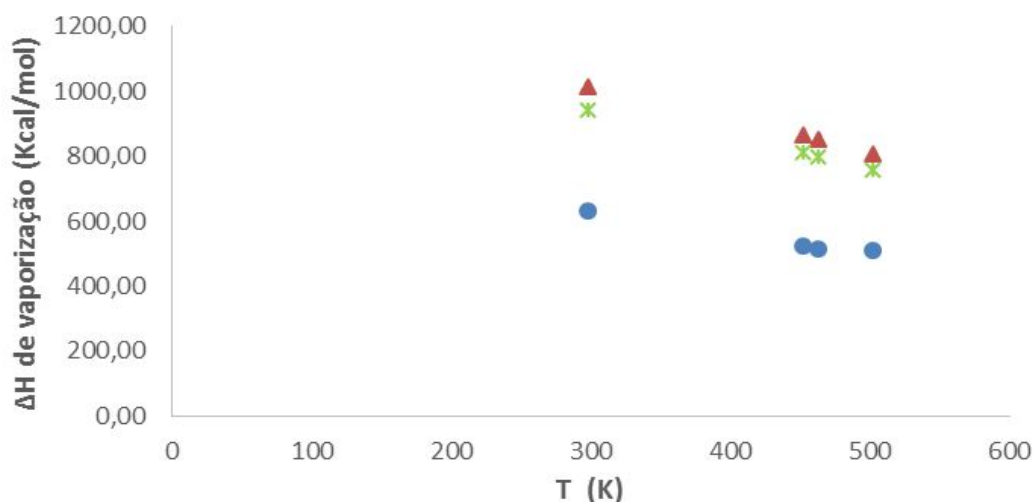


Figura 7 - ΔH^{vap} calculado pela equação de Watson. (● Laureato de metila; ▲ palmitato de metila; X esterato de metila).

Os cálculos de ΔH^{vap} feitos através dos valores calculados por PRSV foram realizados através da equação de Clapeyron. Os resultados estão apresentados na Figura 5. Através do método de Clapeyron foi possível calcular os desvios relativos apenas para os dados referentes à temperatura de 298K e que foram inferiores a 18,0%.

Alguns trabalhos publicados na literatura (NIST ThermoData Engine 103b, 2014) para o ácido láurico ou laureato de metila mostram valores constantes de entalpia para uma dada faixa de temperatura, por exemplo 295-452 K (74,9 kJ/mol) (Bureau *et al.*, 2001) e 287-333 K (83,6 kJ/mol) (Stephenson e Malanowski, 1987). Estes resultados ilustram que existe uma variação média de 12% na medida experimental publicada, demonstrando que esforços devem ser ainda feitos para solucionar a questão.

Também foram utilizadas as equações de Watson e Meyra para estimar ΔH^{vap} . É conhecido que a estimativa da entalpia de vaporização por estas equações é dependente de um valor de ΔH^{vap} de referência, teórico ou experimental, em função da temperatura. A Tabela 2 ilustra os desvios de ΔH^{vap} em relação aos valores encontrados pelo método de Meyra e Watson calculados neste trabalho.

Tabela 2 – Desvios relativos de ΔH^{vap} em relação aos valores experimentais.

Compostos	T / (K)	DRM (%) Meyra	DRM (%) Watson
Laureato de metila	298	19,67	86,71
Palmitato de metila		50,03	149,62
Esterato de metila		26,19	104,58
Palmitato de metila	473-503	100,29	219,78

Avaliando-se a Tabela 2, nota-se que, de uma maneira geral, os desvios encontrados na estimativa de ΔH^{vap} , para todos os três ésteres, através das equações de Watson e de Meyra, foram altos. De acordo com a literatura, mencionado anteriormente, desvios em de até 9 kJ/mol foram encontrados ao se comparar dados publicados por autores distintos, para condições termodinâmicas semelhantes. Dessa forma, os resultados da Tabela 2 desestimulam o uso de ambas as correlações para esta estimativa.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi demonstrada a efetividade da predição de entalpia de vaporização para compostos da área de pesquisa dos biocombustíveis ao se utilizar correlações propostas já publicadas bem como as tradicionais equações de estado cúbicas largamente conhecidas. A metodologia de se usar a regra das áreas de Maxwell associada a uma equação de estado cúbica, para algumas substâncias, pode ser testada com resultados animadores para Peng-Robinson e PRSV.

Dessa forma, entre as três equações de estado cúbica empregadas, a equação de PRSV mostrou-se adequada com relação á predição de pressão de saturação. Em adição, os resultados de entalpia de vaporização calculados por Clausius-Clapeyron fundamentados nesta equação apresentaram significativa concordância com os valores experimentais da literatura.

Concluiu-se também que a equação de Peng-Robinson-Stryjek-Vera apresentou o menor desvio no cálculo de p^{sat} , o que fez com que os resultados desta equação fossem utilizados, com sucesso, na predição da entalpia de vaporização (ΔH^{vap}) de compostos presentes na composição dos biocombustíveis.

Outrossim, pode-se afirmar que os valores de ΔH^{vap} , quando calculados pela equação de Meyra e comparados com os valores encontrados na literatura, apresentam resultados pouco confiáveis.

5. REFERÊNCIAS

- ASTM. **Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels**. Designation: D 6751-03a. Annual Book of ASTM Standards, 05.04. 609-614. Philadelphia, PA: ASTM; 2005.
- BUREAU, N.; JOSE, J.; MOKBEL, I.; DE HEMPTINNE, J-C, *Vapour pressure measurements and prediction for heavy esters*, **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 33, n. 11, p. 1485-1498, 2001.
- CERIANI, R.; MEIRELLES, A.J.A. Predicting vapor–liquid equilibria of fatty systems, **Fluid Phase Equilib.** v. 215, p. 227–236, 2004.
- CERIANI, R.; GONÇALVES, C. B.; COUTINHO, J.A.P. Prediction of viscosities of fatty compounds and biodiesel by group contribution, **Energy Fuels**. v. 25, p. 3712–3717, 2011.
- CERIANI, R.; GANI, R.; MEIRELLES, A.J.A. Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquids by group contribution methods, **Fluid Phase Equilib.** v. 283, p. 49–55, 2009.
- CLASS, D.L. *Fuels and Chemicals*. San Diego: Academic Press; 1998.
- DIAZ-TOVAR, C.A.; GANI, R.; SARUP, B. Lipid technology: property prediction and process design/analysis in the edible oil and biodiesel industries, **Fluid Phase Equilib.** v. 302, p. 284–293, 2011.
- EMEL'YANENKO, V.N.; VEREVKIN, S.P.; HEINTZ, A. The gaseous enthalpy of formation of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide from combustion calorimetry vapor pressure measurements, and ab initio calculation, **J. Am. Chem. Soc.** v. 129, p. 3930–3937, 2007.
- LYND, L.R.; CUSHMAN, J.H.; NICHOLS, R. J. Fuel ethanol from cellulosic biomass. *Science* 15 March 1991.
- MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties, **Fluid Phase Equilib.** v. 183–184, p. 183–208, 2001.
- NIST ThermoData Engine 103b – Pure Compounds and Binary Mixtures Version, 9.0 NIST, Standard Reference Database 103b. National Institute of Standards and Technology. 2014. Disponível em: <http://www.nist.gov/srd/nist103b.cfm>). Acesso em 15 jul 2015.
- POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J.M.; O'CONNELL, J.P. **The Properties of Gases and Liquids** 5th Edition McGraw-Hill 2001.
- SOMERVILLE, C.; YOUNG, S. H.; TAYLOR, C.; DAVIS, S.C.; LONG, S.P. **Feedstocks for lignocellulosic biofuels**. *Science* 13 August 2010.
- STEPHENSON, R. M.; MALANOWSKI, S., **Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds**, 1987.

- SU, Y.C.; LIU, Y. A.; DIAZ-TOVAR, C.A.; GANI, R. Selection of prediction methods for thermophysical properties for process modeling and product design of biodiesel manufacturing, **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 50, p. 6809–6836, 2011.
- U.S. Energy Information Administration. Petroleum consumption, international energy statistics. Disponível em: <<http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3>>. Acesso em: 25 ago 2015.
- WANG, C.; LUO, H.; LI, H.; DAI, S. Direct UV-spectroscopic measurement of selected ionic-liquid vapors, **Phys. Chem.** v. 12, p. 7246–7250, 2010.

PREDICTION OF VAPOR PRESSURE AND ENTHALPY OF VAPORIZATION OF COMPOUNDS RELATED TO BIOFUEL PRODUCTION

ABSTRACT: After extraction of greasy materials from an oleic source in the rural area, it is necessary some steps for the separation and purification of this material. Then, the analysis and project of these processes require the knowledge of thermo-physics properties, such as specific heat, vapor pressure, superficial tension etc. It is widely known that vapor pressure and enthalpy of vaporization are among the essential properties to calculate the energy and mass balance in agro-industry processes. Therefore, in this work is proposed to estimate the vapor pressure and the enthalpy of vaporization of some fatty esters using the method of Maxwell's equal-area rule associated with an equation of state. Comparisons with the literature and experimental values could be done when it was available, and be predicted for be used in projects.

KEY-WORDS: Maxwell's rule; Renewable; Equation of state; Biofuel.