



DANIELA DE FREITAS BORGHI

APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO NO CÁLCULO DE
EQUILÍBRIO DE MISTURAS DE BIODIESEL COM UTILIZAÇÃO DE
METODOLOGIAS RIGOROSAS PARA ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES
TERMODINÂMICAS

Campinas, 2014
SP – Brasil



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DANIELA DE FREITAS BORGHI

APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO NO CÁLCULO DE
EQUILÍBRIO DE MISTURAS DE BIODIESEL COM UTILIZAÇÃO DE
METODOLOGIAS RIGOROSAS PARA ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES
TERMODINÂMICAS

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Co-orientador: Prof. Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu

Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado defendida por Daniela de Freitas Borghi e orientada pelo Prof. Dr. Reginaldo Guirardello.

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

The signature of Prof. Dr. Reginaldo Guirardello is written in black ink above a horizontal line. The signature is cursive and stylized, with the name "Reginaldo" clearly visible.

Campinas, 2014
SP - Brasil

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

B644a Borghi, Daniela de Freitas, 1983-
Aplicação de métodos de otimização no cálculo de equilíbrio de misturas de biodiesel com utilização de metodologias rigorosas para estimativa de propriedades termodinâmicas / Daniela de Freitas Borghi. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Reginaldo Guirardello.

Coorientador: Charles Rubber de Almeida Abreu.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Biodiesel. 2. Equilíbrio de fase. 3. Gibbs, Energia livre de. 4. Otimização matemática. I. Guirardello, Reginaldo, 1961-. II. Abreu, Charles Rubber de Almeida, 1976-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Application of optimization methods in equilibrium calculation of biodiesel blends with use of rigorous methodologies for estimation of thermodynamic properties

Palavras-chave em inglês:

Biodiesel

Phase equilibria

Gibbs free energy

Mathematical optimization

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Reginaldo Guirardello [Orientador]

Consuelo Cristina Gomes Silva

Stella Alonso Rocha

Artur Zaghini Francesconi

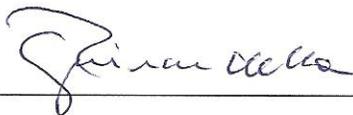
Maria Regina Wolf Maciel

Data de defesa: 12-12-2014

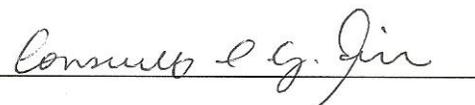
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

A tese intitulada Aplicação de Métodos de Otimização no Cálculo de Equilíbrio de Misturas de Biodiesel com Utilização de Metodologias Rigorosas para Estimativa de Propriedades Termodinâmicas de autoria de Daniela de Freitas Borghi foi aprovada em 12/12/2014.

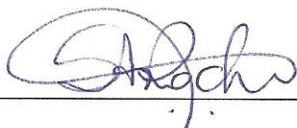
BANCA EXAMINADORA



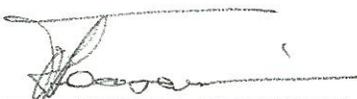
Prof. Dr. Reginaldo Guirardello



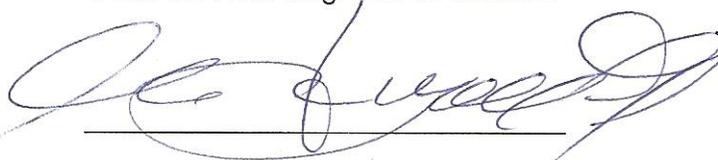
Proa. Dra. Consuelo Cristina Gomes Silva



Profa. Dra. Stella Alonso Rocha



Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

*Dedico este trabalho ao meu marido e
companheiro de todas as horas, Juliano, pelo
apoio, compreensão e paciência durante a
elaboração deste trabalho.
Dedico também aos meus pais, João e Ana
Lúcia, meus exemplos, e aos meus irmãos,
Juliana e Tiago pelo amor e carinho de sempre.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente, por tudo o que me tem proporcionado.

Ao meu orientador, professor Reginaldo, pela brilhante orientação, pela confiança depositada em mim e pela paciência ao longo de todos esses anos.

Ao professor Charles, pela co-orientação e pelas importantes contribuições que enriqueceram este trabalho.

Aos meus queridos tios Maria Célia e Abelardo e ao meu primo Danilo, pelo acolhimento carinhoso em sua casa.

A todos do LSOPQ (Laboratório de Simulação e Otimização de Processos Químicos), que sempre me receberam carinhosamente em minhas visitas, em especial ao Valter, Daison, Marcelo e Tony.

Ao professor Dr. Rogério Custódio por toda a ajuda e contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior) pelo apoio financeiro.

Aos meus pais e irmãos, agradeço pelo amor e apoio incondicionais e por me fazerem sentir muito amada ao longo de toda minha vida. Em especial a minha mãe, que plantou em mim a sementinha do interesse pela pesquisa e sempre me incentivou, me auxiliando com contribuições muito pertinentes.

Meu agradecimento especial ao meu marido, meu companheiro, meu amor, Juliano, por acumular muitas responsabilidades domésticas nos últimos tempos, sem reclamar, sempre compreendendo os momentos de dificuldade. Obrigada por sua cumplicidade e paciência em todos esses anos.

A amiga Juliana Verga Shirabayashi, pelo incentivo nos momentos mais importantes dessa jornada.

Aos professores Maria Regina Wolf Maciel, Artur Zaghini Francesconi, Consuelo Cristina Gomes Silva e Stella Alonso Rocha por aceitarem participar da banca examinadora.

A todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho, meus mais sinceros agradecimentos.

“O que eu faço é uma gota no meio de um oceano, mas sem ela o oceano seria menor.”

Madre Tereza de Calcutá

RESUMO

Atualmente, a produção de biodiesel tem sido objeto de estudo em diversos países devido à previsão de exaustão das fontes petrolíferas e também às suas características, já que este combustível possui vantagens ambientais em relação à emissão de gases poluentes. Trata-se de uma fonte de energia renovável e as matérias-primas para a sua produção são abundantes no Brasil. O biodiesel é produzido através da transesterificação de gordura animal ou óleo vegetal. Porém, os reagentes (óleo e etanol/metanol) e os produtos (éster metílico/etílico de ácidos graxos e glicerol) são parcialmente solúveis durante o processo. Assim, o conhecimento do equilíbrio de fases das misturas envolvidas em sua produção é um fator importante na otimização das condições da reação e da separação final dos produtos. Dentro deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo realizar cálculos de equilíbrio de misturas de compostos envolvidos nos processos de produção de biodiesel, utilizando técnicas de otimização global. A modelagem matemática requer o conhecimento de propriedades termoquímicas de todas as espécies envolvidas e do equilíbrio de fases do sistema. Tais informações foram obtidas a partir do uso de uma metodologia utilizando o *software* Gaussian 03 e o método COSMO-SAC. E o equilíbrio de fases foi realizado através da minimização da energia de Gibbs do sistema. Foram obtidos perfis sigma a serem utilizados no método COSMO-SAC através do *software* MOPAC. Eles foram comparados com os perfis sigma de um banco de dados do grupo Virginia Tech (VT-2005) e percebeu-se que, apesar de apresentarem diferenças, qualitativamente eles possuem muitas semelhanças. Foi verificada a eficiência do modelo COSMO-SAC em prever os coeficientes de atividade de uma mistura binária de metanol e glicerol e observou-se que os desvios médios absolutos entre os valores experimentais e os calculados estão acima de 27%, o que é um desvio muito alto. Além disso, utilizou-se a metodologia da minimização da energia de Gibbs para a realização do cálculo de equilíbrio de fases de misturas binárias contendo água, metanol e glicerol, com o auxílio da ferramenta computacional GAMS. Os desvios médios absolutos obtidos variaram de

1,55 a 7,96%, dependendo da mistura. Portanto, este modelo ainda precisa de refinamentos para se tornar uma ferramenta confiável.

Palavras-Chave: Biodiesel. Equilíbrio de fases. COSMO-SAC. Energia de Gibbs. Otimização.

ABSTRACT

Biodiesel production has been studied in several countries due to the forecast of petroleum sources depletion and to its characteristics, since this fuel has environmental advantages due to lower pollutant gas emissions. It is a renewable source of energy and raw materials for its production are abundant in Brazil. Biodiesel is produced by transesterification of vegetable oils or animal fat. However, reagents (oil and ethanol/methanol) and products (fatty acids ethyl/methyl ester and glycerol) are partially soluble in the process. Therefore, knowledge of the phase equilibrium mixtures involved in its production is an important factor in optimizing the reaction conditions and separation of the final products. In this context, this work aims to perform equilibrium calculations of mixtures of compounds involved in the biodiesel production process using global optimization techniques. Mathematical modeling requires the knowledge of thermochemical properties of all the species involved and the phase equilibrium of the system. Such information was obtained with a methodology using the Gaussian 03 software and COSMO-SAC method. The phase equilibrium was achieved by minimizing the Gibbs energy of the system. Sigma profiles to be used in COSMO-SAC method were obtained using the MOPAC software. It was compared with the sigma profiles from Virginia Tech group database (VT-2005) and it was realized that, despite having differences, qualitatively it is similar. The efficiency of COSMO-SAC model to predict the activity coefficients of a binary mixture of methanol and glycerol was verified and it was found that the average absolute deviation between experimental and calculated values are above 27%, a very high value. In addition, a methodology of Gibbs energy minimization we used to perform the calculation of the phase equilibrium of binary mixtures containing water, methanol and glycerol, with the GAMS software. The mean absolute deviations obtained ranged from 1.55 to 7.96% depending on the mixture. Therefore, this model still needs refinements to become a reliable tool.

Key-words: Biodiesel. Phase equilibria. COSMO-SAC. Gibbs energy. Optimization.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xix
LISTA DE TABELAS	xxii
LISTA DE NOMENCLATURAS	xxv
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVO.....	1
1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	5
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 O BIODIESEL.....	7
2.1.1 Histórico do biodiesel no Brasil.....	8
2.1.2. Composição e propriedades das matérias-primas empregadas na produção do biodiesel.....	10
2.1.3. Óleo de soja como matéria-prima para produção de biodiesel.....	12
2.1.4. Processo de transesterificação.....	13
2.2 PESQUISAS COM O BIODIESEL	17
2.2.1 Reação de transesterificação.....	18
2.2.2 Cálculo de equilíbrio	20
2.2.3 Estudos realizados na Unicamp	21
2.3. EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES.....	25
2.4. MODELOS TERMODINÂMICOS	27
2.4.1. Coeficiente de atividade e energia de Gibbs em excesso	27
2.4.2. Modelos termodinâmicos típicos	29
2.4.3. Modelo COSMO-SAC	30
2.4.3.1 Visão geral do modelo COSMO-SAC.....	34
CAPÍTULO III –MODELAGEM TERMODINÂMICA PARA A ENERGIA DE GIBBS.....	37

CAPÍTULO IV – DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMOQUÍMICAS DA FASE VAPOR.....	43
4.1 QUÍMICA COMPUTACIONAL.....	43
4.2 ENTALPIA PADRÃO DE FORMAÇÃO, CAPACIDADE CALORÍFICA E ENTROPIA	45
CAPÍTULO V – FASE LÍQUIDA – DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE	49
5.1 MODELO COSMO-SAC	49
CAPÍTULO VI – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
6.1 TEMPO COMPUTACIONAL	57
6.2 COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS	60
CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
REFERÊNCIAS	85
APÊNDICE A	97
APÊNDICE B	105
APÊNDICE C	113
APÊNDICE D	125
APÊNDICE E	131
APÊNDICE F	139

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura típica de uma molécula de triacilglicerol	11
Figura 2. Etapas da reação de transesterificação de um triacilglicerol.....	14
Figura 3. Reação geral de transesterificação de um triacilglicerol com álcool	14
Figura 4. Fluxograma do processo de produção de biodiesel.....	15
Figura 5. Caminho proposto por Klamt para a energia de solvatação	31
Figura 6. Comportamento das moléculas em uma solução ideal (condutor perfeito) e em uma solução real nos modelos baseados em COSMO.....	32
Figura 7. Exemplos de perfis sigma para a água (a) e aspirina (b).....	33
Figura 8. Diagrama esquemático do modelo COSMO-SAC.....	34
Figura 9. Quatro possíveis conformações para a molécula de glicerol	46
Figura 10. GaussView, a interface gráfica do Gaussian 03	47
Figura 11. Arquivo de entrada do MOPAC para a água, utilizado neste trabalho	51
Figura 12. Diferentes conformações de uma molécula de aspirina	55
Figura 13. Perfis sigma das diferentes conformações de uma mesma molécula	55
Figura 14. Resultados da otimização da geometria molecular do glicerol	57
Figura 15. Exemplo de parte do arquivo de saída do Gaussian 03	67
Figura 16. Parte do arquivo de saída do MOPAC para o metanol	68
Figura 17. Perfil sigma da água gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....).....	69
Figura 18. Perfil sigma do glicerol gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....)	69
Figura 19. Perfil sigma do metanol gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....)	70
Figura 20. Perfil sigma do ácido dodecanóico gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....).....	70
Figura 21. Perfil sigma do ácido palmítico gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....).....	71
Figura 22. Perfil sigma do ácido linolênico gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....).....	71

Figura 23. Perfil sigma do ácido linoleico gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....)	72
Figura 24. Perfil sigma do ácido oleico gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....)	72
Figura 25. Perfil sigma do ácido esteárico gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....)	73
Figura 26. Perfil sigma do oleato de metila gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....)	73
Figura 27. Perfil sigma da monoleína gerado pelo programa MOPAC (—)	74
Figura 28. Perfil sigma da dioleína gerado pelo programa MOPAC (—)	74
Figura 29. Perfil sigma da trioleína gerado pelo programa MOPAC (—)	75
Figura 30. Equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol + água. Dados experimentais (■) (SOUJANYA et al., 2010), Lei de Raoult (.....), MOPAC (.....) e VT-2005 (.....)	79
Figura 31. Equilíbrio líquido-vapor da mistura binária água + glicerol. Dados experimentais (■) (SOUJANYA et al., 2010), Lei de Raoult (.....), MOPAC (.....) e VT-2005 (.....)	80
Figura 32. Equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol + glicerol. Dados experimentais (◆) e (■) (SOUJANYA et al., 2010), Lei de Raoult (.....), MOPAC (.....) e VT-2005 (.....)	81
Figura 33. Estrutura mais estável da molécula de água. Esquerda: molécula antes da otimização; Direita: molécula depois da otimização. Energia = -76,41973662 a.u. Tempo de processamento: 1 minuto e 15 segundos	98
Figura 34. Estrutura mais estável da molécula de metanol. Esquerda: molécula antes da otimização; Direita: molécula depois da otimização. Energia = -115,72396351 a.u. Tempo de processamento: 33 segundos	98
Figura 35. Estrutura mais estável da molécula de glicerol. Esquerda: molécula antes da otimização; Direita: molécula depois da otimização. Energia = -344,79023117 a.u. Tempo de processamento: 3 horas 44 minutos e 17 segundos	98
Figura 36. Estrutura mais estável da molécula de ácido dodecanóico. Esquerda: molécula antes da otimização; Direita: molécula depois da otimização. Energia = -622,25778899 a.u. Tempo de processamento: 1 hora 23 minutos e 26 segundos	99

Figura 37. Estrutura mais estável da molécula de ácido palmítico. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = -779,52384935 a.u. Tempo de processamento: 1 hora 42 minutos e 24 segundos	99
Figura 38. Estrutura mais estável da molécula de ácido linolênico. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = -854,45566033 a.u. Tempo de processamento: 7 horas 20 minutos e 0 segundos	100
Figura 39. Estrutura mais estável da molécula de ácido linoleico. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = -855,68942945 a.u. Tempo de processamento: 17 horas 10 minutos e 6 segundos	100
Figura 40. Estrutura mais estável da molécula de ácido oleico. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = -856,92189796 a.u. Tempo de processamento: 1 dia 12 horas 14 minutos e 29 segundos	101
Figura 41. Estrutura mais estável da molécula de ácido esteárico. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = -858,15687947 a.u. Tempo de processamento: 2 horas 38 minutos e 56 segundos	101
Figura 42. Estrutura mais estável da molécula de oleato de metila. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = -896,22835974 a.u. Tempo de processamento: 11 horas 18 minutos e 18 segundos	102
Figura 43. Estrutura mais estável da molécula de monooleína. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = -1125,29086687 a.u. Tempo de processamento: 8 horas 10 minutos e 28 segundos	102
Figura 44. Estrutura mais estável da molécula de dioleína. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = -1905,78782498 a.u. Tempo de processamento: 1 dia 8 horas 3 minutos e 13 segundos	103
Figura 45. Estrutura mais estável da molécula de trioleína. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = -2686,28800018 a.u. Tempo de processamento: 6 dias 8 horas 44 minutos e 9 segundos	104
Figura 46. Capacidade calorífica da água e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K	106
Figura 47. Capacidade calorífica do metanol e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K	106
Figura 48. Capacidade calorífica do glicerol e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K	107
Figura 49. Capacidade calorífica do ácido dodecanóico e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K	107

Figura 50. Capacidade calorífica do ácido palmítico e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K.....	108
Figura 51. Capacidade calorífica do ácido linolênico e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K.....	108
Figura 52. Capacidade calorífica do ácido linoleico e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K.....	109
Figura 53. Capacidade calorífica do ácido oleico e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K.....	109
Figura 54. Capacidade calorífica do ácido esteárico e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K.....	110
Figura 55. Capacidade calorífica do oleato de metila e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K.....	110
Figura 56. Capacidade calorífica da monoleína e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K.....	111
Figura 58. Capacidade calorífica da dioleína e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estrutura de ácidos graxos presentes em óleos vegetais	11
Tabela 2. Composição de alguns óleos em porcentagem de ácidos graxos	12
Tabela 3. Correções atômicas c_i^* a serem utilizadas	45
Tabela 4. Parâmetros utilizados no modelo COSMO-SAC.....	54
Tabela 5. Tempo de CPU (em segundos) dos cálculos de ΔfH_0 , C_p e S	59
Tabela 6. Entalpias padrão de formação a 298,15K medidas e calculadas para os compostos selecionados para a validação do método ab initio utilizado no trabalho de Osmont e outros (2007) para ésteres e ácidos carboxílicos. Valores em kcal mol ⁻¹	60
Tabela 7. C_p (cal mol ⁻¹ K ⁻¹) calculado na faixa de temperatura de 298,15–1400 K.....	64
Tabela 8. S (cal mol ⁻¹ K ⁻¹) calculado na faixa de temperatura de 298,15–1400 K	65
Tabela 9. Valores dos parâmetros A_i , B_i e C_i utilizados no modelo	66
Tabela 10. Comparação entre os dados experimentais e calculados do coeficiente de atividade da mistura de metanol (1) e glicerol (2)	77
Tabela 11. Desvio médio absoluto entre os valores experimentais, os calculados no presente trabalho e os obtidos com o JCOSMO	78
Tabela 12. Desvios médios absolutos obtidos pela minimização da energia de Gibbs para as misturas estudadas	82
Tabela 13. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol (1) + água (2) a 15,19 kPa de pressão. Resultados em fração molar	132
Tabela 14. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol (1) + água (2) a 29,38 kPa de pressão. Resultados em fração molar	132
Tabela 15. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol (1) + água (2) a 42,66 kPa de pressão. Resultados em fração molar	133
Tabela 16. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol (1) + água (2) a 56,03 kPa de pressão. Resultados em fração molar	133
Tabela 17. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol (1) + água (2) a 67,38 kPa de pressão. Resultados em fração molar	134

Tabela 18. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol (1) + água (2) a 95,3 kPa de pressão. Resultados em fração molar	134
Tabela 19. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária água (1) + glicerol (2) a 14,19 kPa de pressão. Resultados em fração molar	135
Tabela 20. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária água (1) + glicerol (2) a 29,38 kPa de pressão. Resultados em fração molar	135
Tabela 21. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária água (1) + glicerol (2) a 41,54 kPa de pressão. Resultados em fração molar	136
Tabela 22. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária água (1) + glicerol (2) a 54,72 kPa de pressão. Resultados em fração molar	136
Tabela 23. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária água (1) + glicerol (2) a 63,84 kPa de pressão. Resultados em fração molar	137
Tabela 24. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária água (1) + glicerol (2) a 95,3 kPa de pressão. Resultados em fração molar	137
Tabela 25. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol (1) + glicerol (2) a 32,02 kPa de pressão. Resultados em fração molar	138
Tabela 26. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol (1) + glicerol (2) a 45,3 kPa de pressão. Resultados em fração molar	138
Tabela 27. Dados dos perfis sigma obtidos pelo MOPAC para as moléculas estudadas	140

LISTA DE NOMENCLATURAS

Letras latinas

A – área superficial total da cavidade (COSMO-SAS) (\AA^2)

$A(\sigma)$ – área superficial total de todos os segmentos com densidade de carga σ (COSMO-SAC)

a_{eff} – segmento de área superficial padrão (COSMO-SAC)

c_{hb} – constante de ligação de hidrogênio (COSMO-SAC) ($\text{kcal \AA}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ e}^{-2}$)

Cp – capacidade calorífica do gás ideal ($\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

d_{mn} – distância entre os segmentos m e n (COSMO-SAC)

f_{pol} – fator de polarização (COSMO-SAC)

G – energia de Gibbs (kcal)

H – entalpia (kcal)

n – número de mols (mol)

N_i – número total de segmentos de superfície da molécula (COSMO-SAC)

$N_i(\sigma)$ – número de segmentos com densidade de carga σ (COSMO-SAC)

P – pressão (atm)

$p(\sigma)$ – perfil sigma da mistura

$p_i(\sigma)$ – perfil sigma da substância pura i

q – parâmetro da área superficial normalizada (COSMO-SAC)

q_{env} – carga envolvida pela superfície gaussiana (COSMO-SAC) (C)

q_i – área superficial normalizada (COSMO-SAC)

R – constante universal dos gases ($\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

r – parâmetro do volume normalizado (COSMO-SAC)

r_{eff} – raio médio (COSMO-SAC)

r_i – volume superficial normalizado

r_n – raio efetivo do segmento superficial n (COSMO-SAC) (\AA)

r_{solv} – raio do solvente (COSMO-SAC) (\AA)

r_{vdw} – raio da molécula (COSMO-SAC) (\AA)

S – entropia (kcal)

T – temperatura (K)
 V – volume total da cavidade (COSMO-SAC) (\AA^3)
 ν – coeficiente estequiométrico
 x – fração molar na fase líquida
 y – fração molar na fase vapor
 z – número de coordenação (COSMO-SAC)

Letras gregas

α' - constante de desajuste de carga (COSMO-SAC) ($\text{kcal \AA}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ e}^{-2}$)
 γ – coeficiente de atividade
 $\Gamma(\sigma_m)$ – coeficiente de atividade do segmento (COSMO-SAC)
 $\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)$ – energia de troca (COSMO-SAC) (kcal mol^{-1})
 ε – coordenada ou grau de avanço da reação
 ε_0 – permissividade do vácuo, ($\text{e}^2 \text{ mol kcal}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$)
 θ – fração normalizada de área superficial
 μ - potencial químico (cal mol^{-1})
 σ – distribuição de densidade de carga superficial (COSMO-SAC) (e \AA^{-2})
 σ_{hb} – sigma de corte (parâmetro do modelo COSMO-SAC) (e \AA^{-2})
 σ_m – densidade de carga da substância m (e \AA^{-2})
 σ_n – densidade de carga do segmento n (e \AA^{-2})
 φ – fração normalizada de volume

Sobrescritos

NF – número de fases
NFL – número de fases líquidas
NC – número de espécies químicas
k – fases
0 – estado de referência

ex – excesso

sat – saturação

∞ – diluição infinita

comb – combinatorial

res – residual

sol – solvatação

Subscritos

i – componentes

j - componentes

0 – estado de referência

t – total

Abreviações

ELL – equilíbrio líquido-líquido

ELV – equilíbrio líquido-vapor

TAG – triacilglicerol

DAG – diacilglicerol

MAG - monoacilglicerol

Siglas

COSMO – *Conductor-like Screening Model*

COSMO-SAC – *Conductor-like Screening Model – Segment Activity Coefficient*

COSMO-RS – *Conductor-like Screening Model for Real Solvent*

DFT – *Density Functional Theory*

GAMESS – *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*

GAMS – *General Algebraic Model System*

NRTL – *Non-Random Two Liquids*

UNIFAC – *Universal Quasi Chemical Functional-Group Activity Coefficients*

UNIQUAC - *Universal Quasi Chemical*

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVO

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2013), o Brasil consumiu cerca de 56 bilhões de litros de óleo diesel em 2012, um aumento de 7% em comparação com o ano anterior. Apesar de o país ser um produtor de petróleo, ele ainda não é autossuficiente em sua produção, o que deve acontecer apenas em 2020 (ORDOÑEZ; ROSA; BARBOSA, 2013). Dessa forma, parte do diesel consumido é importada.

Com a crescente divulgação da escassez das fontes energéticas não renováveis (petrolíferas) e tendo em vista a dificuldade do país em suprir a demanda crescente de diesel, nos últimos anos, a busca por novos combustíveis substituintes para o diesel mineral tem sido explorada (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006; MURUGESAN, *et al.*, 2009).

Neste contexto, uma alternativa viável pode ser o biodiesel, obtido a partir de uma reação de transesterificação dos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais, que acabam por contribuir para a diminuição das emissões atmosféricas nocivas.

O biodiesel, de acordo com Bajpai e Tyagi (2006), possui a maioria dos padrões químicos e físicos dos combustíveis fósseis, sendo suficientemente similar a eles para ser utilizado como substituto. Assim, pode ser considerado como melhor opção, pois algumas de suas características representam vantagens em relação aos derivados do petróleo, tais como:

- Livre de enxofre – o fato do biodiesel ser livre de enxofre elimina a emissão deste gás no escape dos motores a diesel, tornando o combustível menos poluente;

- Livre de compostos aromáticos – estes compostos são responsáveis por um aumento das emissões de particulados, além de alguns estudos indicarem que são carcinogênicos;
- Alto número de cetano – o número de cetano de um combustível indica sua qualidade de ignição, influenciando a partida a frio, o nível de ruído e o gradiente de pressão. Além disso, o aumento do número de cetano mostrou-se eficaz na redução das emissões dos óxidos de nitrogênio (NOx) (ULLMAN; ROBERT; DANIEL, 1990);
- Teor médio de oxigênio – uma característica própria do biodiesel em relação ao diesel automotivo é a presença de oxigênio na molécula. O biodiesel contém cerca de 10 a 12% de oxigênio em peso, provocando uma diminuição da densidade e da emissão de particulados;
- Maior ponto de fulgor – o ponto de fulgor indica uma temperatura mínima na qual o óleo forma uma mistura inflamável em contato com o ar. Ele é limitado por questões de segurança e prevenção de incêndios durante o manuseio e estocagem do combustível;
- Menor emissão de partículas, HC, CO e CO₂ – o uso do biodiesel reduz em 95% as emissões de dióxido de carbono, em 48% de monóxido de carbono e em 47% de hidrocarbonetos (PETROBRAS, 2006);
- Caráter não tóxico e biodegradável;
- Proveniente de fontes renováveis (HAAS *et al.*, 2001).

O uso de biodiesel como combustível vem crescendo aceleradamente no mundo inteiro, já que a cadeia de produção deste combustível tem um potencial promissor em vários setores, tais como, social, ambiental e tecnológico (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). Diversos países no mundo, como Alemanha, França e Estados Unidos já possuem programas bem desenvolvidos para a produção e uso do biodiesel.

No contexto brasileiro, a utilização do biodiesel em veículos comerciais a diesel foi autorizada pelo governo a partir de janeiro de 2005 com a Lei n. 11.097, permitindo adição de 2% ao diesel (chamado de biodiesel B2). Em janeiro de 2008, a

mistura de 2% passou a ser obrigatória em todo diesel nacional (BRASIL, 2005). Atualmente, este percentual é de 5% (B5). Entretanto, Erasmo Battistella, presidente da Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil (Aprobio), acredita que, para os próximos 10 anos, esse número deva ser ampliado para 20% (GARDIM, 2013).

O Brasil, por ser grande produtor de soja¹ e álcool etílico², apresenta grande potencialidade de se tornar também referência como produtor de biodiesel de soja etílico. Atualmente, o país é o terceiro maior produtor de biodiesel no mundo (USDA, 2014). Sendo assim, é de extrema importância que se desenvolva um processo que envolva exclusivamente tecnologia nacional.

O processo produtivo do biodiesel mais utilizado em escala mundial é a transesterificação pela rota metílica ou etílica, que utiliza como matérias-primas ácidos graxos (óleo vegetal ou gordura animal), e como catalisadores homogêneos as bases NaOH ou KOH (LI *et al.*, 2007), principalmente devido ao tempo de reação ser curto e esta ocorrer em condições moderadas de temperatura e pressão (YANG; XIE, 2007). Ao término da reação, o catalisador básico homogêneo deve ser neutralizado com ácido acético ou um ácido mineral, e o biodiesel produzido deve ser purificado pela lavagem branda com água morna para remover os resíduos dos catalisadores ou sabões. Este procedimento pode provocar a formação de emulsão, o que aumenta os custos de produção. Em decorrência deste fato, tem se investigado o uso da catálise heterogênea para a produção de biodiesel utilizando diferentes tipos de catalisadores, tais como zeólitas (SUPPES *et al.*, 2004, XIE; HUANG, 2007, SHU *et al.*, 2007), óxido de estrôncio (LIU *et al.*, 2007), óxido de cálcio (LIU *et al.*, 2008) e óxido de zinco (YANG; XIE, 2007).

O presente trabalho faz parte de um projeto de pesquisa intitulado “Produção de biodiesel em coluna de destilação reativa”, coordenado pelo Prof. Dr. Reginaldo Guirardello. O emprego de uma coluna de destilação reativa, equipamento projetado

¹ A Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2013b) prevê que o Brasil se consolide como o maior produtor mundial de soja na safra 2013/2014, com um volume recorde, que deve ficar entre 87,6 a 89,7 milhões de toneladas.

² A estimativa da Conab é que a produção total brasileira de etanol na safra de 2013/2014 seja de 27,17 bilhões de litros, alta de 14,94%, se comparada com a safra anterior (CONAB, 2013a).

para realizar simultaneamente a reação química e a separação dos produtos e reagentes, é uma alternativa para a produção do biodiesel. Este processo tem demonstrado, em alguns casos, tratar-se de um processo atrativo para a reação em fase líquida convencional que exibe uma ou mais destas características: reação química limitada pelo equilíbrio, reações exotérmicas, mau uso das matérias-primas devido a perdas por seletividade ou excessiva complexidade no fluxograma (AL-ARFAJ; LUYBEN, 2002).

Os processos de destilação reativa comercial têm demonstrado reduções no capital de investimento e/ou consumo de energia (CHEN *et al.*, 2000). Contudo, há de se considerar a relutância na implantação um novo processo de destilação reativa para linhas de produção devido à complexidade no projeto, síntese e operabilidade do processo de destilação reativa resultante da interação da reação e destilação. A análise do processo e operabilidade é efetivamente tratada pelo uso da modelagem e simulação (ALFRADIQUE, 2003). A coluna de destilação reativa possui muitas variáveis operacionais e parâmetros que podem ser modificadas, assim, a simulação é uma importante ferramenta para a otimização do equipamento.

Não há ainda muita disponibilidade de dados sobre o equilíbrio químico e de fases dos compostos presentes no processo de obtenção do biodiesel e sobre a cinética de reação para outros óleos além do óleo de soja, o que dificulta a confiabilidade de modelagens e simulações já realizadas.

De acordo com Mullins e outros (2008), métodos termodinâmicos preditivos estão em alta, apesar das imprecisões da predição, devido a uma série de vantagens, como economia de tempo e redução de custos.

É neste contexto que se justifica o presente trabalho. Dessa forma, o objetivo geral é realizar o cálculo de equilíbrio de fases de misturas de compostos presentes na produção de biodiesel, através da minimização da energia de Gibbs, utilizando programação não-linear e a ferramenta computacional GAMS (*General Algebraic Model System*). Além disso, o trabalho apresenta o objetivo específico de obter as propriedades termoquímicas de compostos presentes no biodiesel através de

metodologias descritas na literatura, que utilizam o *software* Gaussian 03 para a obtenção das propriedades da fase vapor e o método COSMO-SAC para a obtenção das propriedades da fase líquida.

1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Para alcançar o objetivo proposto, o presente trabalho estrutura-se em sete capítulos.

No primeiro capítulo é realizada uma introdução abordando a motivação, o objetivo e a estrutura de apresentação do trabalho.

No Capítulo II é apresentada breve revisão bibliográfica tratando de temas relevantes ao trabalho como biodiesel, seu histórico no Brasil, o processo de transesterificação e pesquisas já realizadas com o biodiesel. Além disso, há uma exposição da fundamentação teórica para realização do cálculo de equilíbrio de fases do processo de produção do biodiesel utilizando a minimização da energia de Gibbs do sistema. Este capítulo é finalizado com a apresentação dos modelos de energia de Gibbs em excesso, entre eles o COSMO-SAC, utilizado neste trabalho.

No capítulo seguinte, é apresentada a modelagem termodinâmica desenvolvida para a obtenção da energia de Gibbs. O Capítulo IV, intitulado “Determinação das propriedades termoquímicas da fase vapor”, é dedicado à descrição da metodologia que será utilizada para a determinação das propriedades termoquímicas de sistemas constituintes da produção de biodiesel, com o método B3LYP/6-31G(d,p) utilizando o *software* Gaussian 03 para a fase vapor e o método COSMO-SAC para a fase líquida.

No quinto capítulo, “Fase Líquida – Determinação do coeficiente de atividade”, são apresentadas as equações do modelo COSMO-SAC, juntamente com uma descrição detalhada deste modelo. O sexto capítulo contém os resultados obtidos

e suas respectivas discussões. No sétimo e último capítulo são expostas as conclusões pertinentes e sugestões para trabalhos futuros.

No Apêndice A são apresentadas as estruturas otimizadas de cada molécula, após os cálculos realizados utilizando-se a metodologia descrita. O Apêndice B apresenta os gráficos com os dados da capacidade calorífica. Os arquivos de entrada e saída do GAMS, *software* utilizado para a minimização da tabelas com os resultados da minimização da energia de Gibbs são apresentadas no Apêndice E. Finalmente, o Apêndice F mostra os dados dos perfis sigma obtidos pelo *software* MOPAC.

CAPÍTULO II – REVISÃO DA LITERATURA

No presente capítulo são apresentados alguns conceitos necessários para o desenvolvimento e a compreensão do presente trabalho. Primeiramente, discorre-se sobre o biodiesel, seu histórico no Brasil, o processo de transesterificação e algumas pesquisas realizadas sobre o biodiesel. Em seguida, é realizada revisão de modelos termodinâmicos para equilíbrio de fases, incluindo o COSMO-SAC, utilizado neste trabalho.

2.1 O BIODIESEL

O uso de óleos vegetais como combustível não é algo novo. Existem registros de sua utilização desde 1895. Em 1900, Rudolf Diesel, o inventor das máquinas a diesel, testou o óleo de amendoim como combustível de sua máquina (SHAY, 1993; MURUGESAN *et al.*, 2009). Nas décadas de 1930 e 1940, os óleos vegetais eram usados como combustível para motores diesel, de tempos em tempos, no entanto, somente em situações emergenciais (SHAY, 1993). Isto porque o uso direto de óleos vegetais em motores diesel convencionais pode ocasionar uma série de problemas devido, principalmente, a sua alta viscosidade³ e baixa volatilidade, que acarretam em formação de depósitos de carbono no motor, obstrução nos filtros de óleo e sistema de injeção, comprometimento na durabilidade do motor e aumento considerável em seus custos de manutenção⁴.

³ A alta viscosidade dos óleos vegetais está relacionada à sua grande massa molecular, aproximadamente 20 vezes maior que a do diesel (MURUGESAN *et al.*, 2009).

⁴ Vários autores relataram em seus trabalhos alguns problemas do uso direto de óleos vegetais em motores diesel. Entre esses trabalhos, podem ser citados os de Nag e Bhattacharya (1995), Ma e Hanna (1999), Tashtoush, Al-Widyan e Al-Shyoukh (2003), Barnwal e Sharma (2004) e Murugesan e colaboradores (2009).

Para superar esses problemas, são necessárias pequenas modificações químicas nos óleos vegetais, que resultam em uma mistura de ésteres de ácidos graxos, chamada de biodiesel, com características similares ao diesel (BARNWAL; SHARMA, 2004). Biodiesel é, portanto, o nome genérico dado aos biocombustíveis obtidos através do processo de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras. É um combustível alternativo, constituído por ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais ou óleos residuais (MA; HANNA, 1999; MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006; DEMIRBAS, 2007; DANTAS, 2010). É possível ser utilizado em motores diesel convencionais sem necessidade de adaptação e, como já apontado no Capítulo I, possui algumas vantagens em relação ao diesel.

O biodiesel pode ser utilizado puro ou, ainda, ser misturado com diesel automotivo em qualquer proporção. As misturas costumam ser denominadas por uma nomenclatura mundialmente aceita, que indica a porcentagem em volume do éster. Apenas para exemplificar, B20 significa que 20% do volume total da mistura correspondem a biodiesel.

2.1.1 Histórico do biodiesel no Brasil

A extensa área geográfica e o clima do Brasil favorecem uma grande diversidade de vegetais oleaginosos, que podem servir de matéria-prima para a produção de biodiesel (GOMES JUNIOR, 2010). Dentre eles, os que possuem destaque na produção de biodiesel, estão o algodão, amendoim, dendê, girassol, mamona, pinhão manso e, principalmente, a soja.

No Brasil, desde a década de 1920, o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) já estudava e testava combustíveis alternativos e renováveis. A Universidade Federal do Ceará (UFC), nos anos de 1970, desenvolveu pesquisas para encontrar fontes alternativas de energia, que acabaram revelando o biodiesel, com os trabalhos do professor Expedito José de Sá Parente, considerados por muitos como o “pai do biodiesel”, autor da patente PI – 8007957 (“Processo de Produção de Combustíveis a

partir de Frutos ou Sementes Oleaginosas"). Essa foi a primeira patente, em termos mundiais, de biodiesel e de querosene vegetal de aviação. Com o envolvimento de outras instituições de pesquisas, da Petrobras e do Ministério da Aeronáutica, foi criado o PRODIESEL em 1980. O combustível foi testado por fabricantes de veículos a diesel (LIMA, 2004; PARENTE, 2003).

Em 1983, o Governo Federal lançou o Programa de Óleos Vegetais (OVEG), motivado pela alta nos preços de petróleo. O programa testou a utilização de biodiesel e misturas combustíveis em veículos que percorreram mais de um milhão de quilômetros. De acordo com Lima (2004), os resultados constataram a viabilidade técnica da utilização do biodiesel como combustível, mas os elevados custos de produção, em relação ao óleo diesel, impediram seu uso em escala comercial.

Recentemente, com a elevação dos preços do óleo diesel e o interesse do país em reduzir sua dependência do diesel importado, o biodiesel passou a ser visto com maior interesse. O Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL), criado em 2002 pelo Ministério da Ciência e Tecnologia, tem por objetivo o desenvolvimento científico e tecnológico da produção de biodiesel (LIMA, 2004).

No ano seguinte, o Ministério de Minas e Energia (MME) lançou o Programa Combustível Verde – Biodiesel. De acordo com Lima (2004), o programa tinha meta de produzir 1,5 milhão de toneladas de biodiesel, destinado aos mercados interno e externo, a fim de diversificar a bolsa de combustíveis, diminuir a importação de diesel de petróleo e criar emprego e renda no campo.

Conforme citado no Capítulo I, a partir de janeiro de 2005, o uso do biodiesel em veículos comerciais a diesel foi autorizado pelo governo (Lei n. 11.097), permitindo adição de 2% ao diesel (B2). Em janeiro de 2008, o diesel B2 passou a ser obrigatório em todo território nacional e em 2013, este percentual aumentou para 5% (B5) (BRASIL, 2005). A obrigatoriedade da mistura do biodiesel no diesel fez a produção nacional dar um salto. Para se ter ideia, a produção mundial de biodiesel em 2005 foi de 4,1 bilhões de litros, comparados aos 960 bilhões de litros de diesel. Já a produção

brasileira de biodiesel passou de 404 milhões de litros em 2007 para 1 bilhão de litros em 2008, quando a utilização do biodiesel em mistura com o diesel se tornou obrigatória (AMBROZIN *et al.*, 2009).

2.1.2 Composição e propriedades das matérias-primas empregadas na produção de biodiesel

Ainda que seja possível observar consideráveis avanços com o biodiesel desde sua origem, há ainda muito a se pesquisar e investir para transformá-lo em um produto realmente sustentável e economicamente competitivo (DANTAS, 2010). No Brasil, além das limitações tecnológicas ou de processamento, ainda existem limitações referentes aos altos preços das matérias-primas e da elevada carga tributária do país. Além disso, a maioria dos óleos vegetais usados como matérias-primas para produção de biodiesel compete com os setores de alimentos e químico.

Na seleção de matérias-primas oleaginosas, fatores como a composição química do óleo (GRIMALDI; GONÇALVES, ANDO, 2005), o percentual de óleo na semente, a quantidade e os custos de produção de óleos (PINTO *et al.*, 2005), além de sua disponibilidade em determinada região, devem ser considerados.

A composição química do óleo influencia em suas propriedades e, por isso, é tão importante. A maioria dos óleos vegetais produzidos é formada por triacilgliceróis de ácidos graxos de cadeia longa, variando de 12 a 24 átomos de carbono, tendo como principais constituintes os ácidos: esteárico (C18:0), oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) (VIANI; BRAZ-FILHO, 1996). A Tabela 1 mostra a estrutura e fórmula química de alguns ácidos graxos comumente presentes em óleos vegetais.

Tabela 1. Estrutura de ácidos graxos presentes em óleos vegetais

Ácido graxo	Estrutura*	Fórmula
Láurico (dodecanóico)	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Mirístico (tetradecnóico)	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmítico (hexadecanóico)	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Estearico (octadecanóico)	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Araquídico (eicosanóico)	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Behenico (docosanóico)	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Ligonocérico (tetracosanóico)	24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Oléico (<i>cis</i> -9-octadecenóico)	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoléico (<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-octadecadienóico)	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico (<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-octadecatrienóico)	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Erúcido (<i>cis</i> -13-docosenóico)	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂

Fonte: Srivastava e Prasad (2000)

* xx:y, onde xx indica o número de carbono e y indica o número de insaturações do ácido graxo

Os triacilgliceróis são ésteres de ácidos carboxílicos esterificados com o glicerol, que podem ser iguais (simples) ou diferentes (mistos), como mostra a Figura 1.

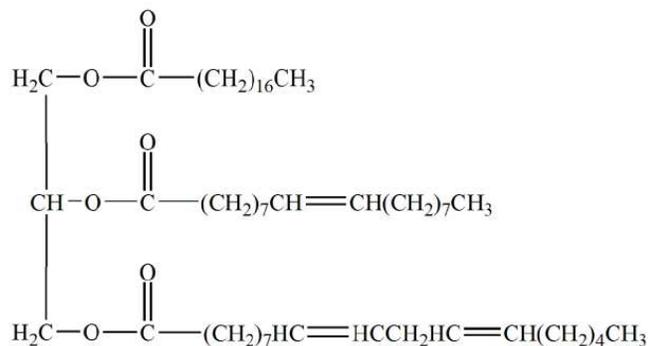


Figura 1. Estrutura típica de uma molécula de triacilglicerol

Fonte: Srivastava e Prasad (2000).

Os óleos vegetais são formados principalmente por ácidos graxos insaturados ou poli-insaturados, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Composição de alguns óleos em porcentagem de ácidos graxos

Acido graxo	Soja	Palma	Canola	Coco	Algodão	Milho
10:0	-	-	-	4,5-9,7	-	-
12:0	0,0-0,1	0,0-0,4	-	44,0-51,0	0,0-0,2	-
14:0	0,0-0,2	-0,5-2,4	-	13,0-20,6	0,6-1,5	0,0-0,3
16:0	2,3-13,3	32,0-47,5	1,5-6,0	7,5-10,5	21,4-26,4	7,0-16,5
18:0	2,4-6,0	3,5-6,3	1,0-2,5	1,0-3,5	2,0-1,5	1,0-3,3
20:0	17,7-30,08	36,0-53,0	52,0-66,9	5,0-8,2	14,7-21,7	20,0-43,0
22:0	49,0-57,1	6,0-12,0	16,1-31,0	1,0-2,6	46,7-58,2	29,0-62,5
24:0	2,0-10,5	0,0-0,6	6,4-14,1	0,0-0,2	0,0-0,4	0,5-1,5
18:1	0,1-0,6	0,2-0,7	-	-	0,0-0,5	0,0-0,5
18:2	0,3-0,7	-	-	-	0,0-0,6	-
18:3	0,0-0,3	-	1,0-2,0	-	0,0-0,3	-
22:1	0,0-0,4	-	-	-	0,0-0,1	-

Fonte: Knothe e outros (2005)

Os óleos também contêm pequenas quantidades de outros componentes, além dos triacilgliceróis, como ácidos graxos livres, monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG), fosfatídeos, álcoois, hidrocarbonetos e vitaminas (SONNTAG, 1979). Esses componentes, porém, representam menos de 5% em óleos brutos e menos de 2% após o refino e, dessa forma, os óleos vegetais, muitas vezes, são representados hipoteticamente como uma mistura de triacilgliceróis, para simplificar os cálculos (MORETTO; FETT, 1998).

2.1.3. Óleo de soja como matéria-prima para produção de biodiesel

A soja é uma oleaginosa de fácil cultivo, podendo ser semeada duas vezes por ano (setembro-outubro e fevereiro-março). O óleo de soja brasileiro ocupa posição de destaque na produção do biodiesel por apresentar elevada produção anual, sendo o Brasil, desde 2004, o segundo maior produtor de soja do mundo. Na safra de 2007/2008, foram produzidas aproximadamente 59,4 milhões de toneladas, suprimindo

plenamente o mercado interno e contribuindo para o balanço positivo nas exportações (DANTAS, 2010).

Embora todos os óleos vegetais possam ser potenciais matérias-primas para produção de biodiesel, a maior parte da produção mundial deste combustível é derivada do óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino. Para Bajpai e Tyagi (2006), os países tendem a usar como matéria-prima para produção de biodiesel o óleo com maior produção nacional.

2.1.4 Processo de transesterificação

A transesterificação, também chamada de alcoólise, é uma reação química de um lipídio com um álcool, geralmente metanol ou etanol, para formar ésteres dos ácidos graxos correspondentes (biodiesel) e um subproduto, o glicerol. Um catalisador é normalmente usado para melhorar a taxa de reação e o rendimento. Essa é uma reação reversível, sendo, portanto, necessário álcool em excesso, forçando o equilíbrio para o lado do produto desejado (LIMA, 2004; ALMEIDA, 2001).

Esse processo é realizado com o intuito de diminuir a viscosidade (em dez vezes para grande parte dos óleos) e minimizar alguns inconvenientes do uso de óleos vegetais diretamente no motor, como entupimento, formação de depósitos e diminuição do seu desempenho e tempo de vida útil (DANTAS, 2010).

Como já mencionado, normalmente é utilizado um catalisador, que pode ser básico, ácido ou enzimático. As reações com catalisadores básicos são mais rápidas do que com catalisadores ácidos. O hidróxido de sódio é o catalisador mais utilizado, devido às razões econômicas e por sua disponibilidade no mercado (LIMA, 2004).

Como mostrado nas Figuras 2 e 3, o triacilglicerol reage com álcool, resultando em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos e glicerol. A cinética da reação de transesterificação geral é dividida em três etapas intermediárias. Na primeira etapa (Etapa 1), o triacilglicerol reage com o álcool formando uma molécula de

diacilglicerol e uma molécula de éster. Em seguida, na Etapa 2, o diacilglicerol, formado na etapa anterior, reage com o álcool formando o monoacilglicerol e mais uma molécula de éster. Na última etapa (Etapa 3), o monoacilglicerol reage com o álcool formando glicerina e mais uma molécula de éster. Estas reações são reversíveis, embora muitos modelos desprezem o efeito das reações reversas. A Figura 2 mostra a sequência dessas reações e a Figura 3 representa a equação química geral da reação de transesterificação.

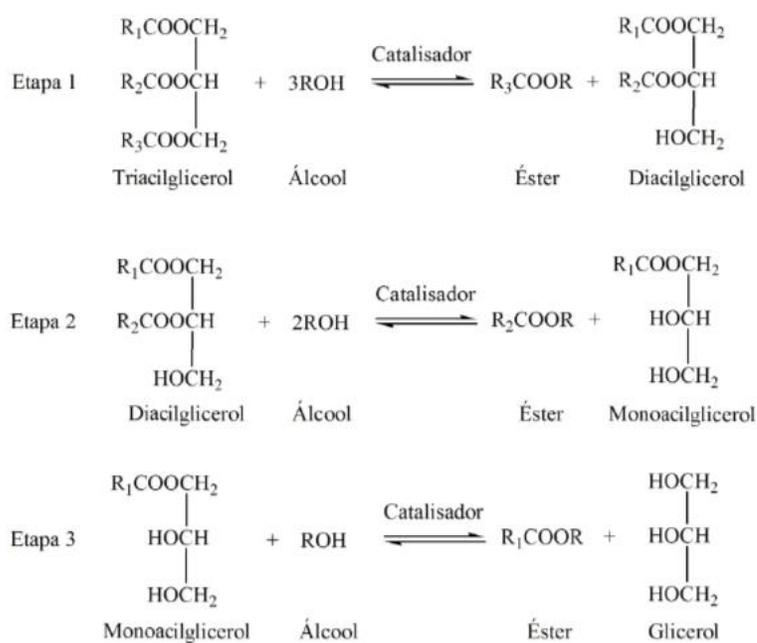


Figura 2. Etapas da reação de transesterificação de um triacilglicerol

Fonte: Marchetti, Miguel e Errazu (2007).

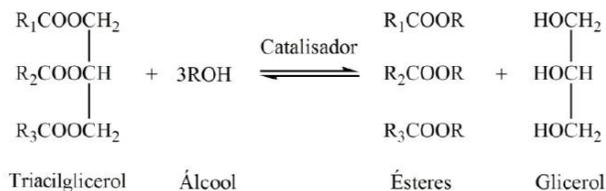


Figura 3. Reação geral de transesterificação de um triacilglicerol com álcool

Fonte: Ma e Hanna (1999).

O processo de transesterificação empregado industrialmente consiste de várias etapas, como a preparação da matéria-prima, a reação de transesterificação propriamente dita, a separação de fases, a desidratação e recuperação do álcool, a purificação do biodiesel e a destilação da glicerina. Na Figura 4 é mostrado o fluxograma desse processo.

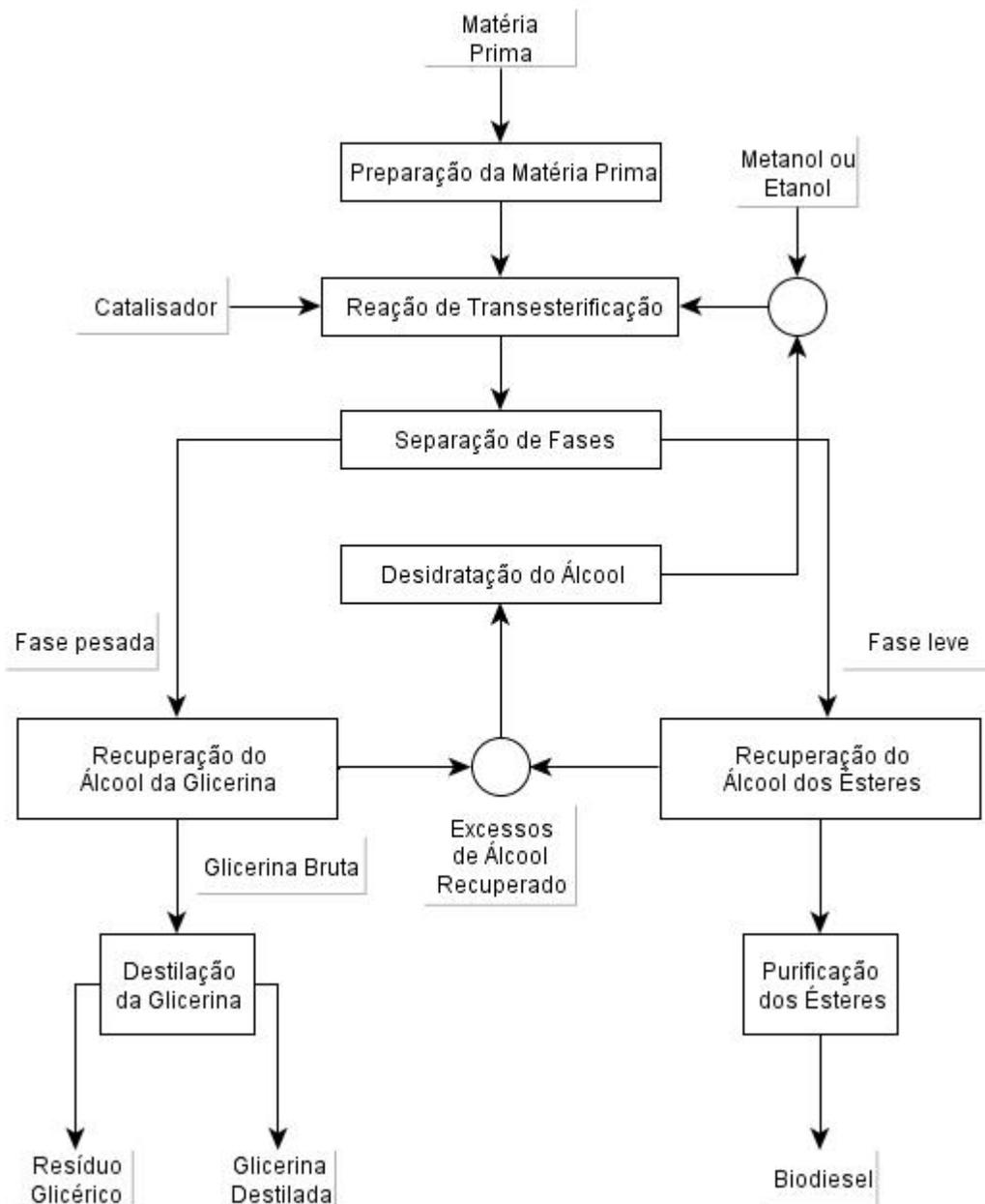


Figura 4. Fluxograma do processo de produção de biodiesel
 Fonte: Lima (2004)

O tipo de catalisador, as condições da reação e a concentração de impurezas na matéria-prima determinam o caminho da reação de transesterificação e, conseqüentemente, a eficácia da produção e qualidade do produto final (LIMA, 2004).

Para que a transesterificação seja satisfatória, os óleos devem ter baixo teor de ácidos graxos livres, pois eles podem reagir com o catalisador alcalino durante o processo, formando produtos saponificados, diminuindo a eficiência de conversão (DORADO *et al.*, 2002).

A relação estequiométrica entre o agente transesterificante (álcool) e o triacilglicerol é de 3:1, contudo o caráter reversível da reação exige um excesso molar de álcool. Entretanto, um elevado excesso de álcool aumenta a solubilidade do éster no glicerol, causando problemas na separação destas fases (DANTAS, 2010).

Com relação ao álcool, o metanol é mais utilizado que o etanol por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade), dessa forma, a tecnologia de produção do éster metílico é mais dominada, além de ser menos dispendiosa (LIMA, 2004; ALMEIDA, 2001). No entanto, seu uso também possui desvantagens, uma vez que, além de possuir alta toxicidade, sendo maléfico à saúde humana, o país não é auto-suficiente em sua produção.

O etanol possui diversas vantagens, como o fato de não ser tóxico, ser biodegradável e ser produzido a partir de fontes renováveis, além de o Brasil ser grande produtor de etanol a partir de cana-de-açúcar.

A transesterificação tem como subproduto a glicerina, produto de grande valor na indústria química, podendo vir a ser usado na fabricação de explosivos ou servir de base para a ceroquímica. A transesterificação dos óleos vegetais resulta em:

- redução da densidade em relação ao respectivo óleo vegetal;
- redução da viscosidade, enquadrando-se dentro da especificação do óleo diesel;
- diminuição do ponto de fulgor;
- diminuição do ponto de névoa;

- redução do resíduo de carbono, resultando em um valor menor do que o do óleo diesel;
- produtos com menor peso molecular, embora seja mantida a estrutura original dos ácidos graxos;
- aumento do número de cetano (ALMEIDA, 2001).

Além desses fatores já descritos, a temperatura é também um parâmetro que influencia na reação de transesterificação, principalmente em sua velocidade. A reação acontece normalmente a uma temperatura próxima à do ponto de ebulição do álcool, sob uma pressão ligeiramente maior à atmosférica para garantir que a reação ocorra em estado líquido (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007). Além disso, temperaturas muito altas também podem favorecer a saponificação e, por isso, devem ser evitadas (RAMADHAS; JAYARAJ; MURALEEDHARAN, 2005).

Quando as condições de equilíbrio após a reação de transesterificação tiverem sido atingidas, o sistema estará composto por duas fases: uma fase pesada, composta principalmente por glicerina, e uma fase leve, constituída majoritariamente por uma mistura de ésteres. Como ambas as fases possuem excesso do álcool utilizado e impurezas (SIVAPRAKASAM; SARAVANAN, 2007), é necessária uma etapa de purificação, com o objetivo principal de remover os ésteres da mistura a baixo custo, assegurando um produto de alta pureza e que possa cumprir com as normas estabelecidas pela lei (MA; HANNA, 1999).

2.2 PESQUISAS COM O BIODIESEL

Como já mencionado anteriormente, o biodiesel obtido a partir de óleos vegetais tem sido tema de muitas pesquisas nos últimos anos, sendo a maioria dos trabalhos apresentados até o momento referentes a estudos da reação de conversão dos triacilgliceróis a ésteres e glicerol (MA; HANNA, 1999; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2001; MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006; SATYANARAYANA; MURALEEDHARAN, 2011).

Apesar dos avanços já conquistados no campo da pesquisa e no processo de produção do biodiesel, há ainda pouca disponibilidade sobre dados referentes ao equilíbrio de fases dos compostos presentes neste processo, o que denota escassez de estudos consistentes na literatura atual.

É possível encontrar informações concernentes ao comportamento de fases de sistemas para produção de biodiesel metílico. Entretanto, ainda são raras pesquisas sobre o comportamento de fases do sistema de separação/purificação de biodiesel etílico. Mas vale aqui destacar que a determinação da melhor sequência de operações de separação, purificação e consequente recuperação do etanol (solvente tradicionalmente usado na reação), e posterior separação do glicerol e da água do biodiesel, passa necessariamente pelo conhecimento do comportamento de fases (parâmetros e condições de solubilidade) da mistura reagida.

Neste sentido, informações sobre o comportamento de fases do sistema reacional são de fundamental importância para um projeto bem sucedido, bem como determinação de condições de otimização dos equipamentos e do processo industrial para produção do biodiesel de soja ou de qualquer outro óleo vegetal.

2.2.1 Reação de Transesterificação

Alguns trabalhos referentes à reação de transesterificação têm sido realizados com diferentes óleos. Hartman (1956) analisou a transesterificação dos óleos de coco e linhaça e do sebo de boi utilizando metanol com os catalisadores hidróxido de sódio, metóxido de sódio e os óxidos de alumínio, magnésio, cálcio, estrôncio e de bário. Para análise do rendimento, o autor calculou a formação de glicerol e sais de ácidos graxos (sabão) formados. Os resultados mostraram que o metóxido de sódio (0,2% em relação a massa do óleo) e o carbonato de potássio (10% em relação a massa do óleo) apresentaram os maiores rendimentos (maior conversão em glicerol e menor produção de sabão) para 2h de reação. Em seguida, o hidróxido de sódio foi o mais eficiente, os óxidos de cálcio, estrôncio e bário apresentaram eficiência moderada e os de alumínio e magnésio foram ineficientes.

Freedman, Pryde e Mounts (1984) transesterificaram óleos de amendoim, algodão, girassol e soja utilizando metanol na razão molar 6:1, 0,5% de metóxido de sódio como catalisador e temperatura de 60°C. Após 1 minuto, observaram rendimento de 80% para o óleo de soja e girassol e, após 1 hora, rendimento na faixa de 93 a 98% para os quatro óleos.

No trabalho de Nouredini e Zhu (1997), a transesterificação do óleo de soja com metanol foi investigada, considerando-se que três reações graduais e reversíveis ocorram. Estudou-se o efeito de variações na intensidade de agitação (número de Reynolds de 3100 a 12400) e temperatura (30 a 70 °C) na taxa de reação, mantendo constantes a razão molar de álcool para triacilglicerol (6:1) e a concentração de catalisador (0,20% em peso com base em óleo de soja). Os resultados mostraram que as variações na intensidade de agitação juntamente com as variações na temperatura parecem fazer efeito na reação.

Darnoko e Cheryan (2000) realizaram a transesterificação do óleo de palma com metanol, na presença de KOH como catalisador. Eles observaram que a taxa de transesterificação no reator aumentou com a temperatura até 60 °C. A partir deste valor, o aumento da temperatura não reduziu o tempo para atingir a máxima conversão.

Vicente e colaboradores (2005) estudaram a cinética da metanólise do óleo de girassol. Esta reação produz ésteres metílicos e glicerol e consiste de três reações reversíveis consecutivas, formando diacilgliceróis e monoacilgliceróis como produtos intermediários. Os pesquisadores verificaram que a temperatura e a concentração de catalisador aumentaram as taxas de reação. No ano seguinte, os mesmos autores realizaram pesquisa semelhante, porém com óleo de *Brassica carinata*, conhecida como mostarda etíope. Os resultados também foram bastante parecidos com os do trabalho realizado anteriormente (VICENTE *et al.*, 2006).

Outros estudos para diferentes óleos, catalisadores, condições reacionais e propostas de mecanismo foram realizados por Tapanes e outros (2008), Stamenkovic e outros (2008) e Lukic e colaboradores (2013). Os primeiros estudaram a transesterificação do óleo de *Jatropha curcas*, conhecida popularmente como pinhão-

manso. Já Stamenkovic e outros (2008), estudaram a metanólise do óleo de girassol, assim como Vicente e outros (2005), porém, a baixas temperaturas (entre 10 e 30 °C). Mais recentemente, no trabalho de Lukic e outros (2013), foi estudada a cinética da metanólise de óleo de girassol, além de óleo vegetal usado, coletado em restaurantes da cidade de Belgrado, Sérvia.

2.2.2 Cálculo de Equilíbrio

No trabalho de Negi e outros (2006), os dados de equilíbrio líquido-líquido das misturas ternárias glicerol + metanol + oleato de metila e glicerol + monoleína + oleato de metila foram determinados experimentalmente e comparados com dados obtidos pelos métodos preditivos UNIFAC e UNIFAC-Dortmund. Para a temperatura de 60 °C, os autores verificaram que os dados obtidos pelos modelos UNIFAC e UNIFAC-Dortmund apresentaram valores coerentes e próximos aos obtidos experimentalmente. No entanto, os dados obtidos a 135 °C apresentaram desvios significativos em relação aos experimentais.

Pena, Azevedo e Araújo (2006) estudaram o cálculo do equilíbrio de fases dos constituintes do biodiesel obtido através da transesterificação enzimática de óleos vegetais em dióxido de carbono pressurizado. Eles elaboraram uma base de dados de equilíbrio de fases de sistemas binários e pseudo-binários de reagentes e produtos desta reação e avaliaram a precisão na correlação destes dados empregando a equação de Peng-Robinson com as regras de mistura de Van de Waals com dois parâmetros de interação binária. Os resultados mostraram que a equação de Peng-Robinson representou com precisão os sistemas estudados.

O estudo de Nascimento (2005) visou à obtenção de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para o sistema acetato de etila + etanol em amplas faixas de temperatura e pressão. As pressões de vapor em função da temperatura para as substâncias puras acetato de etila e etanol foram determinadas experimentalmente. As medidas do equilíbrio líquido-vapor para o sistema foram realizadas a pressão

constante de 70 kPa. A correlação dos dados obtidos experimentalmente foi efetuada através da equação UNIQUAC.

Outros trabalhos que disponibilizam dados de equilíbrio são os de Andreatta e outros (2008) e Lanza e outros (2008). Os primeiros obtiveram dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário oleato de metila + glicerol + metanol nas temperaturas de 313 K, 333 K, 353 K, 373 K e 393 K, todos à pressão atmosférica. Já Lanza e outros (2008) obtiveram os dados de equilíbrio experimental para o sistema óleo vegetal + etanol + hexano na temperatura de 293K. Foram utilizados os óleos de algodão, soja, canola e milho.

2.2.3 Estudos realizados na Unicamp

Alguns trabalhos relevantes foram realizados com o biodiesel na Unicamp nos últimos anos. Em trabalho realizado recentemente, Rocha (2012), realizou a transesterificação do óleo de palma para obtenção de biodiesel etílico, além da determinação experimental e modelagem termodinâmica de dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários compostos por biodiesel + etanol + glicerina e biodiesel + etanol + água, nas temperaturas de 25 °C e 50 °C, à pressão atmosférica. Os dados de equilíbrio experimentais foram correlacionados com o modelo NRTL para o coeficiente de atividade e verificou-se que o modelo foi capaz de representar corretamente o comportamento destes dados, fornecendo uma boa descrição dos diagramas de fase dos sistemas estudados.

Yancy-Caballero (2012) utilizou a metodologia da minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio de fases, com e sem reação química, para diferentes casos de estudo, envolvendo o sistema reacional do biodiesel. Foram utilizados os modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC para a representação das fases líquidas, com ajustes dos parâmetros de interação binária dos modelos NRTL e UNIQUAC. Os resultados obtidos demonstraram que a metodologia utilizada foi eficiente para calcular o equilíbrio químico e de fases, já que, para os casos que foram

comparados com dados da literatura, observou-se uma boa concordância entre os dados simulados e experimentais.

Na pesquisa realizada por Basso, Meirelles e Batista (2012), foram obtidos dados do equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por glicerol, etanol e biodiesel etílico de óleo de crambe (*Crambe abyssinica*)⁵, a 298,2 K, 318,2 K e 338,2 K. Os dados experimentais obtidos para estes sistemas foram utilizados para ajustar parâmetros de interação binária entre seus componentes para o modelo NRTL. Os autores consideraram a mistura de ésteres como um único éster etílico, de massa molar igual à média das massas molares da mistura de ésteres. Dois conjuntos de parâmetros de interação binária do UNIFAC também foram testados para prever o ELL dos sistemas analisados. Os resultados obtidos mostraram que o etanol foi distribuído nas duas fases formadas (fase rica em glicerol e fase rica em éster) e que a miscibilidade entre o éster etílico e o glicerol é extremamente pequena.

O estudo da síntese de ésteres etílicos, a partir de óleo de mamona, em etanol sub e supercrítico foi realizado por Guerrero (2011). Verificou-se a influência de variáveis como a temperatura, o tempo de reação, a razão molar etanol:óleo e, quando utilizado, a concentração de catalisador. A máxima conversão atingida foi 98,94% no processo com catalisador homogêneo, 92,94% no processo com catalisador heterogêneo e 56,17% no processo não catalítico. Além disso, foi obtida a cinética das reações e as energias de ativação para os três processos, e observou-se que elas encontram-se dentro da faixa reportada na literatura.

Miranda (2011) criou um banco de dados próprio para a simulação do processo de produção do biodiesel de óleos de soja, pinhão-mansão e mamona, a partir de métodos de contribuição de grupos e dados experimentais. Partindo da composição inicial dos triacilgliceróis presentes nos três óleos, foram calculadas propriedades como temperatura crítica, pressão crítica, pressão de vapor, energia de Gibbs de formação padrão e entalpia de formação.

⁵ Crambe é uma planta pertencente à família Brassicaceae, cujas sementes, inadequadas para consumo humano, contêm cerca de 35% de óleo e, recentemente, têm despertado interesse para produção de biodiesel (CARNEIRO *et al.*, 2009; BASSO; MEIRELLES; BATISTA, 2012).

O trabalho de Silva (2011) investigou o comportamento de fases de diferentes sistemas binários, ternários e quaternários envolvendo óleo vegetal, etanol, água, ácido oleico e ésteres etílicos, através da determinação de dados de ELL. Todos os dados de equilíbrio foram correlacionados utilizando o modelo NRTL, sendo o desvio global entre os dados calculados e experimentais inferior a 0,99%, mostrando a boa qualidade descritiva e aplicabilidade do modelo NRTL na análise de dados de ELL.

O processo de destilação reativa para produção de biodiesel utilizando óleo de mamona e de soja foi estudado por Santander (2010). Foram realizadas simulações do processo que permitiram encontrar as condições de operação que produzissem a maior quantidade de biodiesel. Os resultados obtidos com os dois óleos, mostram que é possível obter altos rendimentos no processo utilizando uma baixa relação molar etanol:óleo e uma planta mais compacta. No mesmo ano, Machado (2010) realizou um trabalho que permitiu a obtenção de dados ELL e ELV em sistemas contendo etanol, glicerol, biodiesel de óleo de soja, biodiesel de óleo de mamona, água e catalisador.

Em estudo realizado por Silva (2010), foram determinados dados de pressão de vapor dos ésteres laurato de etila, miristato de etila, palmitato de etila, estearato de etila, oleato de etila e linoleato de etila, e dados de ELV dos sistemas palmitato de etila + estearato de etila a 40 mmHg, palmitato de etila + oleato de etila a 40 e 70 mmHg e palmitato de etila + linoleato de etila a 70 mmHg. A técnica utilizada pelo pesquisador mostrou-se adequada e os dados de equilíbrio líquido-vapor medidos foram satisfatórios. Porém, a técnica mostrou-se restrita, não sendo adequada para a determinação do equilíbrio líquido-vapor de sistemas cujos componentes apresentem grande diferença de volatilidade.

A pesquisa de Falleiro (2009) contribuiu com alguns dados inéditos de equilíbrio líquido-vapor de compostos que constituem o biodiesel. Os dados de ELV foram determinados experimentalmente através da Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) para três misturas binárias de ácidos graxos saturados (ácido mirístico (C_{14:0}) + ácido palmítico (C_{16:0}), ácido mirístico (C_{14:0}) + ácido esteárico (C_{18:0}), ácido palmítico (C_{16:0}) + ácido esteárico (C_{18:0})) a 50 mmHg e para o sistema formado por ácido

linoléico (C_{18:2}) + ácido oléico (C_{18:1}) a 8 mmHg. Os coeficientes de fugacidade para os componentes da fase vapor foram calculados usando o método de Hayden e O'Connell e o coeficiente de atividade para a fase líquida foi correlacionado pelos modelos tradicionais de g^{ex} : NRTL, UNIQUAC e Wilson. Os ajustes dos parâmetros foram comparados para determinar quais ajustes melhor representavam o ELV. Todos os modelos mostraram-se adequados na representação do ELV dos sistemas saturados estudados.

Santana (2008) utilizou dados experimentais da cinética de reações de transesterificação para os óleos de soja, dendê, mamona e pinhão manso, obtidos da literatura, nas simulações que realizou para análise dos custos na produção de biodiesel a partir dos óleos de soja, dendê e mamona. Foi verificado que o óleo de mamona apresentou maior velocidade de reação de transesterificação que os outros óleos. O autor realizou levantamento dos dados termodinâmicos experimentais já existentes para o equilíbrio líquido-líquido dos componentes presentes na produção do biodiesel, regressão e o ajuste dos parâmetros de interação binária para os modelos de coeficiente de atividade NRTL e UNIQUAC, e propôs uma alternativa para a obtenção dos parâmetros quando os dados experimentais não estavam disponíveis.

Pighinelli (2007) realizou um trabalho experimental, em que foram prensados os grãos de amendoim e de girassol com condições experimentais estabelecidas. Os óleos brutos obtidos foram caracterizados e utilizados na transesterificação metílica com o hidróxido de potássio como catalisador. Na transesterificação do óleo de amendoim, a única variável significativa foi a razão molar, com melhores rendimentos na região de maior razão molar. Para o girassol, a concentração de catalisador foi a única variável significativa e as condições ótimas estão na região de menor concentração de catalisador.

A transesterificação do óleo de mamona com etanol, em presença de etóxido de sódio e hidróxido de sódio como catalisadores, foi realizada por Silva (2006). As variáveis estudadas foram temperatura de reação, concentração de catalisador e razão molar etanol: óleo de mamona. Foram obtidos dois modelos codificados de segunda

ordem que descrevem a conversão em éster em função da temperatura de reação, concentração de catalisador e razão molar etanol: óleo de mamona. Uma boa e rápida separação entre as fases éster e glicerina foi obtida com a metodologia desenvolvida. A maior concentração de éster atingida experimentalmente, utilizando as variáveis otimizadas, foi de 93,97% p/p. utilizando uma razão molar etanol: óleo de mamona igual a 16:1, 1% p/p de etóxido de sódio e temperatura de reação igual a 80 °C. Um pequeno aumento de escala da reação foi realizado utilizando as condições otimizadas e hidróxido de sódio como catalisador.

Já Silva (2005) estudou a transesterificação do óleo de andiroba com etanol na presença de hidróxido de potássio (KOH), 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) e guanidina livre (Gn). Os resultados com o óleos de andiroba foram comparados com os obtidos das transesterificações dos óleos de soja e milho, sob as mesmas condições reacionais. Para cada óleo foi determinada a composição química, o grau de insaturação, de matéria saponificável e o teor de acidez e de umidade.

Caetano (2003), por sua vez, pesquisou sistemas formados de etanol e componentes normalmente encontrados no diesel (hidrocarbonetos) e alguns componentes encontrados no biodiesel (ésteres). Realizou levantamento sistemático de curvas de equilíbrio líquido-líquido ocorrido na adição do etanol aos componentes escolhidos.

2.3 EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES

Nesta seção serão apresentados os princípios termodinâmicos do equilíbrio químico e de fases e na seção 2.4 será realizada uma revisão a respeito dos modelos termodinâmicos empregados na solução destes problemas.

Todos os processos espontâneos que ocorrem na natureza tendem a atingir o estado de equilíbrio (SANDLER, 1999) e, por este motivo, o conceito de equilíbrio é de fundamental importância na Termodinâmica.

De acordo com Sandler (1999), quando um sistema está em equilíbrio, ele não apresenta qualquer tendência a modificações com o tempo. Quando duas fases entram em contato, elas tendem a trocar seus componentes até cada fase atingir um valor constante. Quando isso ocorre, é alcançado o estado de equilíbrio. As condições necessárias para a determinação do equilíbrio de fases são dadas pelas restrições a seguir:

$$T^1 = T^2 = \dots = T^{NF} \quad (1)$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^{NF} \quad (2)$$

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^{NF} \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (3)$$

em que T é a temperatura, P é a pressão, μ é o potencial químico, i representa as diferentes espécies químicas (NC) e NF é o número de fases.

Além disso, para o equilíbrio químico é necessária outra condição:

$$\sum_{i=1}^{NC} v_i^j \cdot \mu_i^k = 0 \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad k = 1, 2, \dots, NF \quad (4)$$

onde k é uma determinada fase, j representa o índice de uma reação química, v_i^j é o coeficiente estequiométrico do componente i na reação j e μ_i^k é o potencial químico de um componente i em uma determinada fase k .

Como normalmente trabalha-se à pressão e temperatura constantes, as condições dadas pelas Equações (1) e (2) são satisfeitas. Logo, as condições necessárias para o equilíbrio são dadas pelas Equações (3) e (4), ou seja, é necessário que o potencial químico de um componente em uma fase seja igual ao potencial químico deste mesmo componente em qualquer outra fase e que o balanço de massa de cada espécie seja respeitado, de acordo com a estequiometria das reações envolvidas.

Esses critérios são necessários para um sistema em equilíbrio, mas, por si só, não são garantia do estado de equilíbrio. Uma condição considerada suficiente para o equilíbrio é dada pela minimização da energia de Gibbs.

Para um sistema com temperatura e pressão constantes, o equilíbrio é atingido quando:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (5)$$

De acordo com O'Connell e Haile (2005), essa condição ainda não é garantia de equilíbrio estável, pois também é satisfeito em condições metaestáveis (mínimos locais), sendo necessário encontrar o mínimo global da energia de Gibbs, que será o foco do presente trabalho.

O método da minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio de fases em um sistema isotérmico e isobárico vem sendo utilizado há muitos anos com ótimos resultados⁶.

2.4 MODELOS TERMODINÂMICOS

Modelos de energia de Gibbs em excesso (g^{ex}) são muito utilizados para a predição do cálculo de equilíbrio de fases de misturas. Nesta seção será realizada uma apresentação de alguns desses modelos, dando enfoque no modelo COSMO-SAC, que será utilizado neste trabalho.

2.4.1 Coeficiente de Atividade e energia de Gibbs em excesso

Uma substância em uma mistura real tem um comportamento diferente daquele de uma solução ideal. Um modelo de energia de Gibbs em excesso (g^{ex}) baseia-se em como o comportamento de uma mistura real é diferente daquele

⁶ Dentre as pesquisas que utilizaram-se desta metodologia, podem ser citadas as realizadas por White, Johnson e Dantzig (1958), Castillo e Grossmann (1982), Mc Donald e Floudas (1994), e mais recentemente, Souza (2004), Rossi (2006), Rossi *et al.* (2009), Rossi *et al.* (2010), Voll *et al.* (2011) e Yancy-Caballero e Guirardello (2013).

apresentado por uma solução ideal formada pelos mesmos componentes (ABREU, 2010). As misturas apresentam, portanto, um desvio da idealidade. Essa diferença pode ser explicada pela interação que as moléculas de uma substância têm com as moléculas de uma substância distinta (GERBER, 2010).

Em termodinâmica, as não-idealidades da fase líquida de misturas são descritas através do coeficiente de atividade da substância i (γ_i) (LIN; SANDLER, 2002). O coeficiente de atividade da substância pura é igual a um, e quanto mais distante deste valor, maior seu desvio da idealidade. Esse valor, porém, não é fixo para a mistura; é uma função da composição e da temperatura.

O coeficiente de atividade em diluição infinita (*Infinite Dilution Activity Coefficient* – IDAC ou γ^∞) é uma propriedade obtida em uma condição em que uma única molécula do soluto está totalmente cercada por solvente. Ele fornece o maior grau de não idealidade da mistura e é a mais difícil de ser predita. Essa propriedade pode ser utilizada, por exemplo, para prever o comportamento do equilíbrio líquido-líquido ou para determinar parâmetros para expressões de energia de Gibbs em excesso, como NRTL e UNIQUAC (GERBER; SOARES, 2010).

Uma função em excesso é definida como a diferença entre o valor de uma propriedade termodinâmica de uma solução em um estado qualquer e o valor dessa mesma propriedade para uma solução ideal, nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. Logo, a energia de Gibbs molar em excesso é dada por:

$$g^{ex} = g - g^{id} \quad (6)$$

E ela está relacionada com o coeficiente de atividade por:

$$g^{ex} = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} x_i^l \ln \gamma_i^l \quad (7)$$

em que x_i^l é a fração molar do componente i na fase l e γ_i^l é o coeficiente de atividade desse mesmo componente nessa fase.

2.4.2 Modelos termodinâmicos típicos

A certa temperatura, g^{ex} depende da composição da mistura e, em menor grau, da pressão, sendo que, para baixas ou moderadas pressões, longe das condições críticas, o efeito da pressão é suficientemente pequeno e pode ser desprezado. Dessa forma, o efeito da pressão sobre g^{ex} é considerado somente para altas pressões (PRAUSNITZ; LICHTENTALER, AZEVEDO, 1986). Assim sendo, os modelos termodinâmicos para a energia de Gibbs em excesso dependem somente da composição da mistura.

Existem vários modelos de g^{ex} na literatura. Esses modelos levam em conta a energia de interação entre as moléculas e sua organização na mistura, porém, eles são baseados em teorias distintas. Existem modelos, como o de Margules e Van Laar, que são completamente empíricos; outros, como modelo de Wilson (WILSON, 1964), o modelo *Non-Random Two Liquids* - NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968) e o modelo *UNiversal QUAsi Chemical* - UNIQUAC (ANDERSON; PRAUSNITZ, 1978), utilizam do conceito da composição local. Contudo, estes modelos são muito dependentes da qualidade dos dados experimentais. Existem, ainda, os modelos preditivos que se utilizam do conceito de contribuição de grupos, como o *UNiversal Quasi Chemical Functional-Group Activity Coefficients* – UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975) e suas extensões⁷.

Nestes modelos, uma molécula é descrita como uma coleção independente de grupos funcionais pré-definidos e uma mistura é formada a partir desses grupos funcionais (YANCY-CABALLERO, 2012). Assim, o coeficiente de atividade de uma molécula em uma mistura é obtido pela soma dos coeficientes de atividade dos grupos que constituem a mistura. A qualidade das predições desses modelos depende da similaridade do sistema com o banco de dados dos parâmetros de interação entre grupos, já que não são consideradas as particularidades de cada sistema (LIN; SANDLER, 2002). Além disso, para prever o comportamento de uma mistura, os

⁷ Alguns autores apresentaram extensões do banco de dados do modelo UNIFAC, entre eles destacam-se Skjold-Jorgensen e outros (1979), Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981), Gmehling, Rasmussen e Fredenslund (1982), Macedo e outros (1983) e Tiegs e outros (1987).

parâmetros de interação entre todos os grupos presentes na mistura devem ser conhecidos e, portanto, esses métodos não são aplicáveis a misturas que contêm novos grupos funcionais ainda sem parametrização (MU; RAREY; GMEHLING, 2007).

2.4.3 Modelo COSMO-SAC

Com os avanços da química computacional, algumas previsões do equilíbrio de fases de misturas, sem quaisquer informações de dados experimentais, estão se tornando possíveis. Enquanto métodos clássicos de estimativa de contribuição de grupo podem fornecer previsões robustas, os métodos de mecânica quântica apresentam uma alternativa viável, embora menos confiável⁸, para estimar o comportamento de fases sem exigências de dados experimentais (WANG *et al.*, 2009).

Recentemente Klamt e colaboradores (KLAMT; SCHÜÜMANN, 1993; KLAMT, 1995) propuseram uma nova abordagem para descrever a dependência do coeficiente de atividade com a composição da mistura e a temperatura. O método, que Klamt chamou de COSMO-RS (*Conductor-like Screening Model for Real Solvent*), parte dos resultados dos cálculos de mecânica quântica de solvatação e é capaz de descrever satisfatoriamente o equilíbrio de fases de uma mistura sem a necessidade de quaisquer dados experimentais. Em princípio, este método pode ser utilizado para a determinação do coeficiente de atividade de qualquer substância em qualquer mistura (YANG *et al.* 2010).

Mais tarde, Lin e Sandler (2002) desenvolveram o modelo COSMO-SAC (*COSMO Segment Activity Coefficient*), uma variação do modelo COSMO-RS. Neste modelo, os autores combinaram os cálculos COSMO com a equação de Staverman-Guggenheim para calcular o coeficiente de atividade. Em 2005, Grensemann e Gmehling desenvolveram outra modificação, chamada de COSMO-RS(OI), uma

⁸ Essa menor confiabilidade se deve ao fato de que os modelos do tipo COSMO são muito recentes e essa nova técnica ainda não está totalmente compreendida.

derivação do COSMO-RS e UNIFAC(Do)⁹. No presente trabalho, os coeficientes de atividade foram obtidos utilizando-se do modelo COSMO-SAC. As equações deste modelo serão apresentadas mais adiante.

Nos modelos do tipo COSMO, o coeficiente de atividade de um componente em uma mistura líquida é determinado a partir da energia livre de solvatação das moléculas em uma solução.

A solvatação consiste na interação de estabilização entre um soluto e as moléculas do solvente e tais interações geralmente envolvem forças eletrostáticas e forças de Van der Waals, além de efeitos como a formação de ligações de hidrogênio (GERBER, 2010).

Como a energia de Gibbs é uma função de estado, ela independe do caminho percorrido entre o ponto inicial e final. Assim, foi possível propor um caminho diferente para o fenômeno de solvatação. A Figura 5 mostra este caminho.

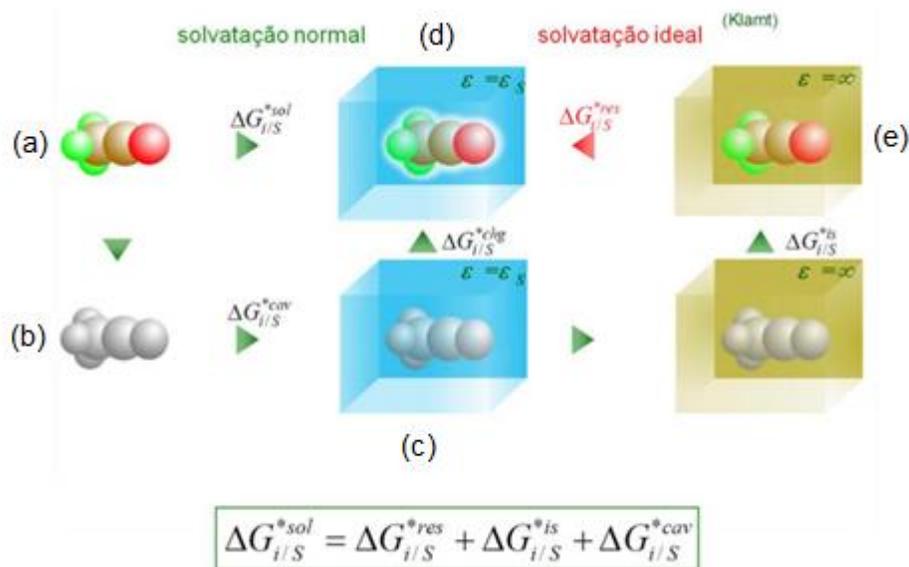


Figura 5. Caminho proposto por Klamt para a energia de solvatação

Fonte: Mathias e outros (2002).

⁹ O que Lin e Sandler (2002) e, mais tarde, Grensemann e Gmehling (2005) fizeram foi uma reimplementação do modelo COSMO-RS, suprimindo as lacunas no equacionamento que não foram divulgadas totalmente por Klamt, já que seu modelo foi implementado na forma de *software* comercial.

Considera-se que a molécula de soluto tem uma carga aparente induzida pelos átomos na sua superfície (Figura 5 (a)). Primeiramente, essa carga aparente é removida (Figura 5 (b)) e a molécula é então introduzida no solvente (Figura 5 (c)). Nesse processo tem-se a energia livre de formação da cavidade (ΔG_{ij}^{*cav}). Klamt propôs que, ao invés da molécula de soluto voltar à situação real diretamente (Figura 5 (d)), ela seria colocada em um meio condutor perfeito¹⁰ (Figura 5 (e)). Nesta situação, tem-se a energia livre de solvatação ideal (ΔG_{ij}^{*is}). Finalmente, a molécula é movida para a solução real, obtendo-se a energia livre de restauração (ΔG_{ij}^{*res}) (Figura 5 (d)).

Portanto, a energia livre de restauração é obtida por um processo de duas etapas: primeiro, o soluto é dissolvido em um condutor perfeito e, depois, a molécula é restaurada para a solução real. Este processo pode ser visto na Figura 6.

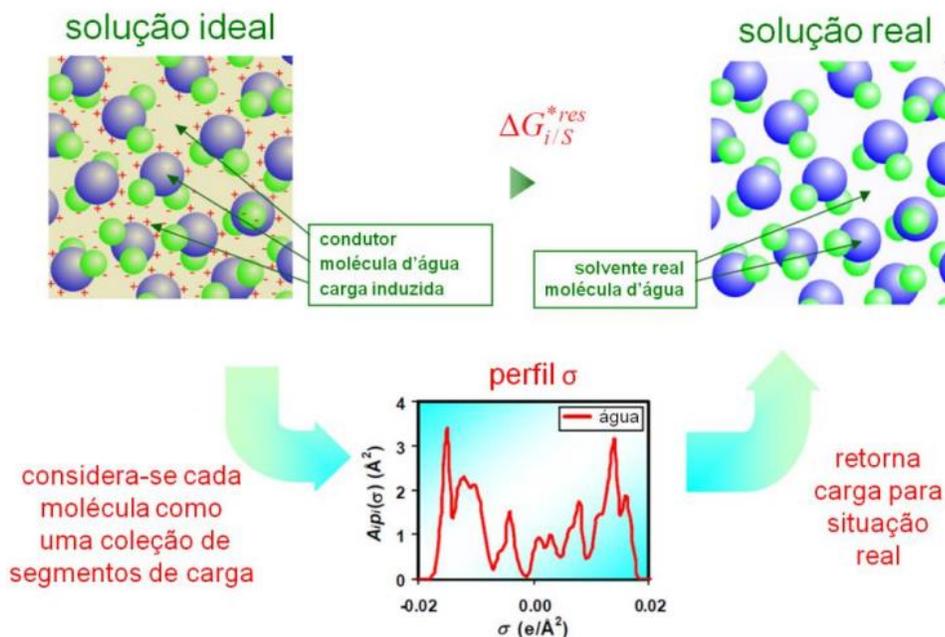


Figura 6. Comportamento das moléculas em uma solução ideal (condutor perfeito) e em uma solução real nos modelos baseados em COSMO

Fonte: Mathias e outros (2002).

¹⁰ No condutor perfeito, a condutividade é infinita e o campo elétrico é zero. Como a molécula possui uma carga em sua superfície, esta carga deve ser anulada com uma carga com sinal oposto à sua carga induzida na superfície. Assim, considera-se que uma molécula de soluto em um condutor perfeito não sente a presença das outras moléculas de soluto. Dessa forma, ela pode ser tratada como se estivesse isolada (GERBER, 2010).

É nesta situação, em que a molécula está em um condutor perfeito, que é realizada a geração do perfil sigma (WANG *et al.*, 2009).

Em modelos do tipo COSMO, a molécula é tratada como sendo composta pelos núcleos dos átomos, seus elétrons e uma superfície externa, que separa a molécula do solvente. É nesta superfície que uma carga aparente é induzida pelos núcleos e elétrons. Primeiramente, é necessário determinar a distribuição tridimensional de carga aparente induzida na superfície da molécula; depois essa informação é graficada em duas dimensões, chamada de perfil sigma (GERBER, 2010). Os perfis sigma da água e da aspirina são apresentados na Figura 7.

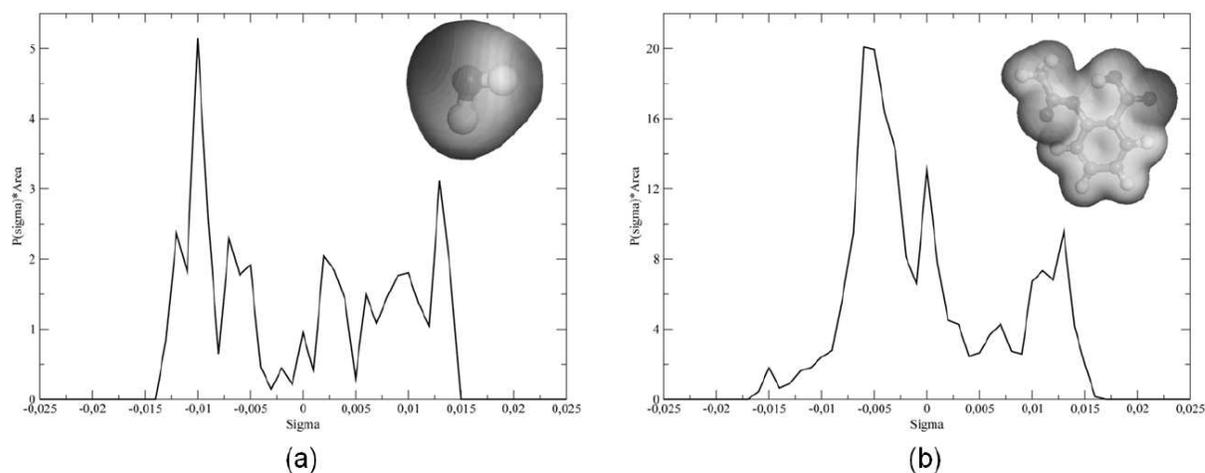


Figura 7. Exemplos de perfis sigma para a água (a) e aspirina (b)

Fonte: Gerber e Soares (2010).

O uso do perfil sigma bidimensional, em vez da distribuição tridimensional da densidade de carga sobre a superfície molecular, é baseada na suposição de que as interações entre os elementos da superfície molecular são dependentes apenas de uma interação de superfície local entre um par de segmentos (WANG *et al.*, 2007).

A utilização do GAMESS como ferramenta para prever o equilíbrio de fases utilizando o modelo COSMO-SAC foi investigada por Wang e outros (2009). Estes autores desenvolveram uma metodologia apropriada para a geração de perfis sigma para uso do modelo COSMO-SAC no pacote de química quântica GAMESS.

Compararam os resultados do perfil sigma de dez solventes comumente utilizados, obtidos com o GAMESS/COSMO, com os obtidos com o DMol3/COSMO. Verificaram que, embora visíveis diferenças de estrutura tenham sido observadas nos perfis sigma individuais para o mesmo composto químico gerado a partir destes dois pacotes, a precisão no ELV/ELLV e as previsões de solubilidade dos dois pacotes foram comparáveis. Dessa forma, eles concluíram que o programa GAMESS/COSMO, com as configurações apropriadas, pode ser usado como uma fonte alternativa de geração do perfil sigma para cálculos do modelo COSMO-SAC aplicado nas previsões do equilíbrio de fase. Além deste trabalho, uma série de outras pesquisas a respeito do uso dos métodos baseados em COSMO vem sendo realizadas ao redor do mundo¹¹.

2.4.3.1 Visão geral do modelo COSMO-SAC

O modelo encontra-se resumido na Figura 8, baseada no esquema apresentado por Lin e Sandler (2002).

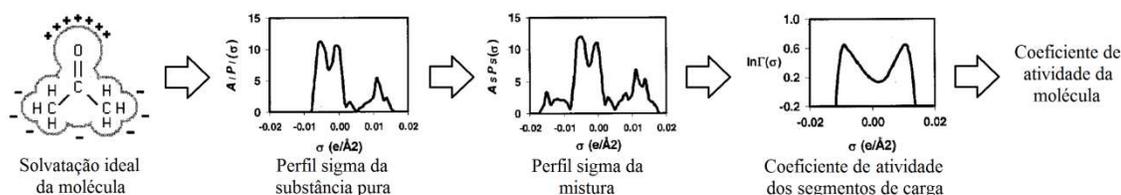


Figura 8. Diagrama esquemático do modelo COSMO-SAC

Fonte: Lin e Sandler (2002).

Assim, de acordo com Gerber (2010), a primeira etapa para o cálculo do coeficiente de atividade é determinar a distribuição de carga aparente induzida na superfície da molécula na condição hipotética em que o soluto encontra-se submerso em um solvente que seja um condutor perfeito. Esta distribuição de carga é chamada de perfil sigma e é descrita mais detalhadamente no Capítulo V.

¹¹ Abreu (2010) utilizou a aplicação de álgebra linear e cálculos matriciais para prever o equilíbrio líquido-líquido para algumas misturas binárias e ternárias com o modelo COSMO-SAC; Gerber e Soares (2010) utilizaram os modelos UNIFAC e algumas variantes do modelo COSMO-SAC para prever o coeficiente de atividade em diluição infinita para uma série de substâncias; Yang e colaboradores (2010) utilizaram o modelo COSMO-SAC para prever o equilíbrio líquido-vapor de soluções poliméricas.

O perfil sigma de cada substância presente na mistura deve ser obtido. Esses cálculos podem ser bastante demorados, dependendo da complexidade da molécula e do grau de simplificação do pacote de mecânica quântica utilizado.

Com os perfis sigma das substâncias puras, pode ser determinado o perfil sigma da mistura, que é uma composição dos perfis sigma das substâncias puras ponderado pela fração molar de cada substância na mistura.

Em seguida é determinado o coeficiente de atividade para cada segmento de carga do perfil sigma. Por fim, o perfil sigma e o coeficiente de atividade dos segmentos de carga são combinados para obter-se o coeficiente de atividade de cada componente da mistura (GERBER, 2010).

Neste capítulo foi apresentada a revisão da literatura referente ao biodiesel, seu histórico no Brasil, o processo de transesterificação para sua produção e algumas de suas propriedades. Além disso, realizou-se revisão de modelos termodinâmicos para equilíbrio de fases, incluindo o COSMO-SAC, utilizado neste trabalho. Este levantamento bibliográfico reforça a relevância da presente pesquisa, pois são extremamente escassos na literatura, dados experimentais de equilíbrio de fases de misturas de componentes presentes no biodiesel e este trabalho desenvolve uma metodologia que não se utilizou de quaisquer dados experimentais.

CAPÍTULO III – MODELAGEM TERMODINÂMICA PARA A ENERGIA DE GIBBS

No presente trabalho é utilizada a metodologia de minimização da energia de Gibbs (G) para calcular o equilíbrio de fases para misturas presentes na produção do biodiesel, utilizando técnicas de otimização global e o *software* GAMS 23.2.1. Assim, o carácter deste trabalho é teórico e computacional.

Como dito na seção 2.3, uma condição considerada suficiente para o equilíbrio termodinâmico é dada pela minimização da energia de Gibbs (G). Para o uso desta metodologia é necessário obter uma expressão para G em função de variáveis como temperatura, pressão e composição. A Equação (88) será a equação de partida:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{l=1}^{NF} n_i^l \cdot \mu_i^l \quad (9)$$

onde n_i^l e μ_i^l são o número de mols e o potencial químico do componente i na fase l e NC e NF são o número de componentes e o número de fases do sistema.

De acordo com Sandler (1999), o potencial químico é dado pela Equação (10).

$$\mu_i^k(P,T) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{\hat{f}_i^l}{\hat{f}_i^0} \quad (10)$$

em que $\mu_i^0(T)$ é o potencial químico de referência do componente i , \hat{f}_i^0 é a fugacidade de referência do componente i , T é a temperatura e R é a constante universal dos gases.

Sabendo-se que, a equação de Van't Hoff é dada por (SANDLER, 1999):

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right)_p = -\frac{\bar{h}_i}{T^2} \quad (11)$$

em que \bar{h}_i é a entalpia parcial molar do componente i .

Integrando a Equação (11), é possível obter o potencial químico para um componente i a uma temperatura T e a uma pressão de referência P_0 :

$$\frac{\mu_i(P_0, T)}{T} = \frac{\mu_i(P_0, T_0)}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{-\bar{h}_i(P_0, T')}{T'^2} dT' \quad (12)$$

Porém, para um gás ideal, a entalpia é função apenas da temperatura.

Assim:

$$\mu_i(P_0, T) = T \cdot \frac{\mu_i(P_0, T_0)}{T_0} + T \cdot \int_{T_0}^T \frac{-\bar{h}_i(T')}{T'^2} dT' \quad (13)$$

Sabendo-se que (SANDLER, 1999)

$$\left(\frac{\partial \bar{h}_i}{\partial T} \right)_p = Cp_i \quad (14)$$

onde Cp_i é a capacidade calorífica do gás ideal, obtida previamente por um método descrito mais adiante, na seção 4.1, na forma de um polinômio de segundo grau:

$$Cp_i = A_i \cdot T^2 + B_i \cdot T + C_i \quad (15)$$

Substituindo a Equação (15) na Equação (13) e resolvendo as integrais, tem-se:

$$\begin{aligned} \mu_i(P_0, T) = T \cdot \frac{\mu_i(P_0, T_0)}{T_0} + \bar{h}_i(T_0) \cdot \left[1 - \frac{T}{T_0} \right] - \frac{A_i}{6} \cdot (T^3 - 3 \cdot T \cdot T_0^2 + 2 \cdot T_0^3) \\ - \frac{B_i}{2} \cdot (T - T_0)^2 - C_i \cdot \left(T \cdot \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + T_0 - T \right) \end{aligned} \quad (16)$$

O estado de referência escolhido foi o gás ideal a $P_0 = 1$ atm e $T_0 = 298,15$ K. Assim, $\mu_i(P_0, T_0) = \Delta g_{f,i}^0$ (energia de Gibbs molar padrão de formação) e $\bar{h}_i(T_0) = \Delta h_{f,i}^0$

(entalpia molar padrão de formação). Dessa forma, a Equação (16) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mu_i^0(T) = & \frac{T}{T_0} \cdot \Delta g_{f,i}^0 + \Delta h_{f,i}^0 \cdot \left[1 - \frac{T}{T_0} \right] - \frac{A_i}{6} \cdot (T^3 - 3 \cdot T \cdot T_0^2 + 2 \cdot T_0^3) - \frac{B_i}{2} \cdot (T - T_0)^2 \\ & - C_i \cdot \left(T \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + T_0 - T \right) \end{aligned} \quad (17)$$

Dessa forma, tem-se o potencial químico de referência do componente i .

As equações de fugacidades para a fase vapor e para as fases líquidas podem ser representadas pelas Equações (18) e (19), respectivamente (PRAUSNITZ; LICHTENTALER; AZEVEDO, 1986; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2000):

$$\hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i \cdot y_i \cdot P \quad (18)$$

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^{0,l} \quad (19)$$

onde y_i e x_i são as frações molares da fase vapor e líquida do componente i , $\hat{\phi}_i$ e γ_i são, respectivamente, os coeficientes de fugacidade e atividade do componente i , P é a pressão e $f_i^{0,l}$ é a fugacidade de referência da fase líquida e é dada pela Equação (20):

$$f_i^{0,l} = P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot POY_i \quad (21)$$

em que P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i , ϕ_i^{sat} é o coeficiente de saturação do componente i e POY_i é o fator de Poynting:

$$POY_i = \exp \left[\frac{v_i^{sat}}{R \cdot T} (P - P_i^{sat}) \right] \quad (22)$$

em que v_i^{sat} é o volume molar de saturação do componente i .

Assumindo-se comportamento ideal na fase vapor, $\phi_i^{sat} \cong 1$ e $\hat{\phi}_i \cong 1$. Além disso, a baixas ou moderadas pressões, $POY_i \cong 1$. Dessa forma, as Equações (18) e (19) podem ser reescritas da seguinte forma:

$$\hat{f}_i^v = y_i \cdot P \quad (23)$$

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^{sat} \quad (24)$$

Substituindo essas expressões na Equação (10), e substituindo esta última na Equação (9), tem-se a expressão para a energia de Gibbs:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{l=1}^{NF} n_i^l \cdot \left[\mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{\gamma_i^l \cdot x_i^l \cdot P_i^{sat}}{f_i^0} \right] + \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \left[\mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{y_i \cdot P}{f_i^0} \right] \quad (25)$$

A fugacidade de referência pode ser igualada à pressão de referência P_0 , devido ao estado de referência escolhido. Assim, a Equação (25) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} G = & \sum_{i=1}^{NC} \sum_{l=1}^{NF} n_i^l \cdot \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} \sum_{l=1}^{NF} n_i^l \cdot \ln P_i^{sat} + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} \sum_{l=1}^{NF} n_i^l \cdot \ln x_i^l \\ & + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} \sum_{l=1}^{NF} n_i^l \cdot \ln \gamma_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \ln y_i \\ & + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \ln P \end{aligned} \quad (26)$$

Reescrevendo a Equação (7) de uma forma mais conveniente:

$$n_t^l \cdot g_i^{ex} = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \ln \gamma_i^l \quad (27)$$

onde $n_t^l = \sum_{l=1}^{NF} n_i^l$ é o número total de mols em uma fase líquida.

Dessa forma, a Equação (26) fica da seguinte forma:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{l=1}^{NF} n_i^l \cdot \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} \sum_{l=1}^{NF} n_i^l \cdot \ln P_i^{sat} + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} \sum_{l=1}^{NF} n_i^l \cdot \ln x_i^l + \sum_{l=1}^{NFL} n_l^l \cdot g_l^{ex} \quad (28)$$

$$+ \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \ln y_i + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \ln P$$

onde n_i^l e n_l^l são o número de mols do componente i em uma fase líquida l e o número de mols total nesta mesma fase, respectivamente, $\mu_i^0(T)$ é o potencial químico do componente i , e pode ser obtido pela Equação (17), P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i , x_i e y_i são as frações molares da fase líquida e vapor do componente i , respectivamente, g_l^{ex} é a energia de Gibbs molar em excesso do componente i , obtida pela Equação (27) e P é a pressão do sistema.

Para resolver o problema da minimização da energia de Gibbs para o equilíbrio químico e de fases, utilizando a Equação (28), algumas restrições devem ser satisfeitas:

- Não negatividade do número de mols:

$$n_i^l \geq 0, \quad i = 1, 2, \dots, NC; \quad l = 1, 2, \dots, NF \quad (29)$$

- Conservação do número de mols para o equilíbrio de fases apenas:

$$\sum_{l=1}^{NF} n_i^l = n_i^0, \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (30)$$

em que n_i^0 é o número inicial de mols do componente i .

- Conservação do número de mols para o equilíbrio químico e de fases:

$$\sum_{l=1}^{NF} n_i^l = n_i^0 + v_i \cdot \varepsilon, \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (31)$$

em que v_i é o coeficiente estequiométrico do elemento i na reação e ε é a coordenada da reação.

A minimização da Equação (28), portanto, deve estar sujeita a essas restrições. Alguns parâmetros, como R , T e P permanecem constantes ao longo da otimização.

Para o cálculo do potencial químico do componente puro no estado de referência (μ_i^0), são utilizados dados da entalpia padrão de formação, energia de Gibbs padrão de formação e capacidade calorífica do gás ideal obtidos através de uma metodologia descrita no Capítulo IV.

Finalmente, para quantificar os erros apresentados pelos dados calculados pelo modelo em relação aos dados experimentais, é utilizada a medida do desvio médio absoluto (Equação (32)).

$$DMA(\%) = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} |x_i^{exp} - x_i^{calc}| \cdot 100 \quad (33)$$

CAPITULO IV – DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMOQUÍMICAS DA FASE VAPOR

Abaixo serão descritas as metodologias para a determinação das propriedades termoquímicas de algumas substâncias constituintes da produção de biodiesel. A entalpia padrão de formação ($\Delta_f H^0$), a capacidade calorífica (C_p) e a entropia (S) foram obtidas com o método de química computacional *ab initio* DFT B3LYP/6-31G(d,p) utilizando o *software* Gaussian 03. Essas propriedades são necessárias para que seja possível o cumprimento do objetivo deste trabalho, já que elas são fundamentais para a minimização da energia de Gibbs, como mostrado no capítulo anterior.

4.1 QUÍMICA COMPUTACIONAL

Com os avanços recentes em técnicas e tecnologias computacionais, a química computacional, ou modelagem molecular, conjunto de técnicas de investigação de problemas químicos em um computador, vem se tornando cada vez mais comum. Análises das geometrias moleculares, energias das moléculas e propriedades físico-químicas de substâncias estão entre as principais aplicações da química computacional (LEWARS, 2003).

Existem diferentes métodos de química computacional, cada qual com uma precisão. Os métodos *ab initio*¹² são os mais precisos, porém são os que demandam maior custo computacional¹³ e são aplicáveis apenas para sistemas pequenos. Há

¹² *Ab initio* tem origem do Latim e significa “de primeiros princípios”. Os cálculos *ab initio* são baseados apenas na física teórica (mecânica quântica), por isso o nome “de primeiros princípios” (LEWARS, 2003).

¹³ Os métodos *ab initio* são lentos. Dependendo da molécula e do que se pretende calcular, pode-se levar várias horas ou até mesmo semanas para obter os resultados. A Tabela 5, no Capítulo VI, mostra essa situação.

também métodos com menor precisão, os chamados semi-empíricos. Estes, porém, são menos precisos, apesar de serem aplicáveis a moléculas ou sistemas maiores¹⁴.

Tanto os métodos *ab initio* quanto os semi-empíricos são baseados na equação de Schrödinger¹⁵. Porém, essa equação não pode ser resolvida exatamente para uma molécula com mais de um elétron. Dessa forma, são utilizadas aproximações para essa equação. Os métodos semi-empíricos também utilizam parâmetros empíricos obtidos de dados experimentais para resolvê-la¹⁶.

No presente trabalho o método utilizado foi o Funcional de Densidade, DFT (*Density Functional Theory*), relativamente novo, que vem sendo muito utilizado nos últimos 20 anos (BURKE, 2012). Esta teoria utiliza a densidade eletrônica para descrever a complicada física por trás das interações entre os elétrons e conseguir fornecer as informações a respeito do sistema (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2012).

Faz parte do DFT uma série de equações em que aparece o termo da energia de troca e correlação, que leva em consideração as interações elétron-elétron. A natureza aproximada dessa energia é a principal fonte de erro no DFT. Por isso, vários funcionais para cálculos DFT vêm sendo formulados na tentativa de obter formas aproximadas para esta energia. O funcional B3LYP é um deles (ATKINS; FRIEDMAN, 2005). Este método é um dos mais populares atualmente (BURKE, 2012).

Nos métodos *ab initio* várias aproximações para a equação de Schrödinger são utilizadas. Quanto maiores as aproximações, maiores os níveis dos cálculos. Os cálculos *ab initio* se caracterizam pelo método e pela base utilizada (LEWARS, 2003).

O conjunto funções de base 6-31G é um dos mais utilizados em cálculos *ab initio*. Os cálculos *ab initio* usam combinações de funções Gaussianas e calculam

¹⁴ Os métodos semi-empíricos são menos precisos, no entanto, são de 100 a 1000 vezes mais rápidos que os cálculos *ab initio*.

¹⁵ Esta é uma das equações fundamentais da física moderna e descreve como os elétrons se comportam em uma molécula (LEWARS, 2003). Como este não é o escopo do trabalho, ela não será discutida de forma mais aprofundada.

¹⁶ Essa mistura de teoria e dados experimentais é o que faz o método ser “semi-empírico”.

explicitamente todas as integrais necessárias. Nesse conjunto é utilizada uma contração de seis Gaussianas primitivas, representando a estrutura eletrônica interna, uma segunda contração de três Gaussianas primitivas e a uma terceira função Gaussiana não contraída. A segunda e a terceira funções representam a camada de valência para cada átomo (CIRINO; BERTRAN, 2002).

4.2 ENTALPIA PADRÃO DE FORMAÇÃO, CAPACIDADE CALORÍFICA E ENTROPIA

As entalpias padrão de formação a 298,15 K ($\Delta_f H^0$), as capacidades caloríficas (C_p) e as entropias (S) da fase vapor podem ser obtidas através de um método ab initio DFT B3LYP/6-31G(d,p), com uma abordagem de atomização, utilizando o *software* Gaussian 03 (OSMONT *et al.*, 2007).

Três correções atômicas são utilizadas para as moléculas: uma para os átomos de hidrogênio, uma para os átomos de carbono, e uma para os átomos de oxigênio. Neste método, não há distinção entre os átomos de oxigênio. A correção a ser aplicada a um átomo de oxigênio no grupo carbonila é a mesma a ser aplicada a um átomo de oxigênio no grupo hidroxila ou em outra ligação. O mesmo vale para átomos de carbono, ou seja, a correção a ser aplicada a um carbono envolvido em uma única ligação é a mesma correção a ser aplicada a um carbono envolvido em duplas ligações.

As correções atômicas c_i^* são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Correções atômicas c_i^* a serem utilizadas

Átomo	c_i^* (Hartree átomo ⁻¹)
H ^a	0,581896
C ^a	38,115345
O	75,150410

^a Essas correções atômicas não são recomendadas para alcanos policíclicos
Fonte: Osmont e outros (2007).

A entalpia padrão de formação da fase vapor da molécula j a 298,15 K pode ser determinada a partir da seguinte equação:

$$\Delta_f H^0 = 627,51 \left(E_j + ZPE_j + \text{correções térmicas} + \sum_i \beta_i c_i^* \right) \quad (31)$$

onde β_i é o número de átomos i na molécula j e c_i^* é a correção atômica para o átomo i . E_j e ZPE_j denotam, respectivamente, a energia eletrônica e a energia *zero-point*, calculadas utilizando o *software* Gaussian 03. As unidades são hartree·molécula⁻¹ para E_j , ZPE_j e correções térmicas e hartree·átomo⁻¹ para c_i^* , ao passo que para $\Delta_f H^0$ está em kcal·mol⁻¹.

Anteriormente aos cálculos de energia, é necessária a realização da otimização da estrutura da molécula, também utilizando o *software* Gaussian 03. Este procedimento é realizado a fim de encontrar a conformação da molécula que apresenta menor energia, partindo apenas dos átomos que compõem a molécula e da forma que eles estão ligados. Para isto, a geometria da molécula é alterada de todas as formas possíveis e a conformação de menor energia é a mais estável¹⁷. A Figura 9 mostra a molécula de glicerol, nas quatro conformações analisadas no presente trabalho.

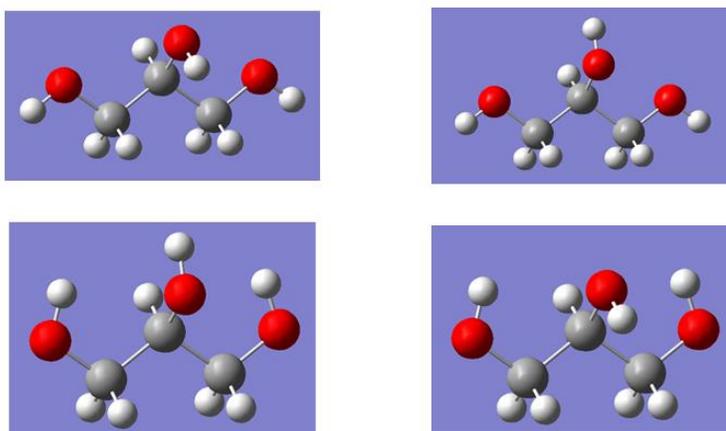


Figura 9. Quatro possíveis conformações para a molécula de glicerol

¹⁷ Na otimização da geometria, são determinados os ângulos e as distâncias entre os núcleos dos átomos da molécula com estrutura mais estável, com menor energia, ou seja, com a disposição atômica mais próxima da real.

Com o auxílio da interface gráfica do Gaussian, denominada GaussView, apresentada na Figura 10, é possível montar a estrutura das moléculas, realizar visualização tridimensional da mesma e criar os arquivos de entrada do Gaussian 03. Exemplos das estruturas das moléculas estudadas visualizadas utilizando o GaussView estão apresentadas no Apêndice A.

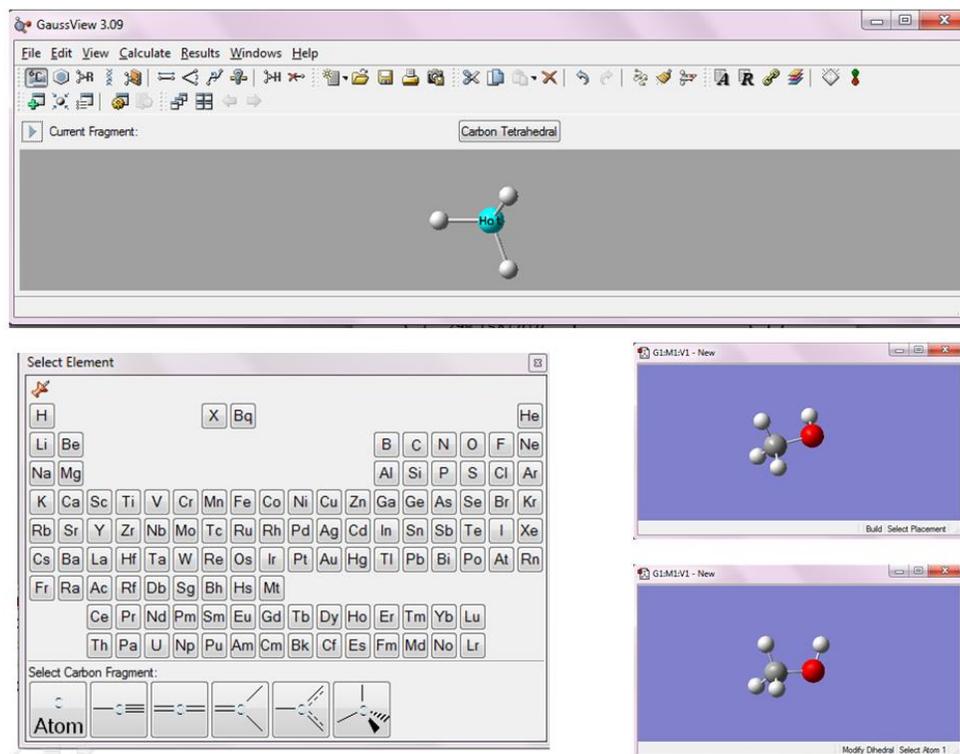


Figura 10. GaussView, a interface gráfica do Gaussian 03

No trabalho realizado por Osmond e outros (2007), a concordância entre os dados de entalpias padrão de formação a 298,15K experimentais e os calculados por eles utilizando a metodologia desenvolvida, foi muito boa (desvio médio absoluto de 1,8 kcal mol⁻¹).

Os resultados das propriedades termoquímicas – entalpia padrão de formação ($\Delta_f H^0$), a capacidade calorífica (C_p) a entropia (S) – obtidas pelo método descrito neste capítulo estão apresentadas no Capítulo VI.

CAPITULO V – FASE LÍQUIDA – DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE

No presente trabalho, os coeficientes de atividade foram obtidos utilizando-se do modelo COSMO-SAC desenvolvido por Lin e Sandler (2002). As equações deste modelo serão apresentadas neste capítulo.

5.1 MODELO COSMO-SAC

Modelos termodinâmicos baseados no modelo COSMO oferecem alternativas viáveis para os métodos existentes para a predição do equilíbrio de fases. No modelo COSMO-SAC, o coeficiente de atividade γ_i é calculado pela soma de duas contribuições, uma combinatorial e outra residual (LIN; SANDLER, 2002).

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^{res} + \ln\gamma_i^{comb} \quad (32)$$

O termo combinatorial ($\ln\gamma_i^{comb}$) leva em conta a parte não-energética, representando a parte puramente entrópica devido ao fato de estarmos misturando substâncias com tamanho e forma diferentes (GERBER, 2010). De acordo com Lin e Sandler (2002), um bom ajuste do termo combinatorial é utilizar a equação de Staverman-Guggenheim (SG)¹⁸:

$$\ln\gamma_{i/s}^{SG} = \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2}q_i\ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i}\sum_j x_j l_j \quad (34)$$

onde z é o número de coordenação ($z = 10$), x_i é a fração molar, ϕ_i é a fração de volume e θ_i é a fração de área superficial para o componente i , e podem ser obtidos pelas Equações (35) e (36), respectivamente:

¹⁸ Esta equação também é utilizada nos modelos UNIQUAC e UNIFAC.

$$\phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j} \quad (35)$$

$$\theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_j q_j \cdot x_j} \quad (36)$$

r_i e q_i são o volume molecular e a área superficial normalizados, respectivamente, e podem ser obtidos pela área superficial da cavidade A_i e pelo volume da cavidade V_i :

$$r_i = \frac{V_i}{r} \quad (37)$$

$$q_i = \frac{A_i}{q} \quad (38)$$

em que q e r são parâmetros globais do modelo COSMO-SAC ($q = 79,53 \text{ \AA}^2$ e $r = 66,69 \text{ \AA}^3$). O parâmetro l_i na Equação (34) é dada por:

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (39)$$

O termo residual ($\ln \gamma_i^{res}$) leva em conta os efeitos energéticos como diferença eletrostática, ligação de hidrogênio e dispersão. Esta parte é calculada a partir da distribuição das cargas na superfície molecular, o perfil sigma, determinado a partir de um programa específico de química quântica.

Neste trabalho, utilizou-se o programa autônomo fornecido pelo grupo Virginia Tech¹⁹ a fim de gerar perfis sigma para serem usados diretamente no modelo COSMO-SAC, a partir do arquivo de saída dos cálculos realizados com o *software* MOPAC (MOPAC2009)²⁰, de algumas moléculas do processo de produção do biodiesel. O arquivo de saída do MOPAC contém informações das coordenadas 3D, segmento de carga, segmento de área, e carga/área da molécula. Nestes cálculos, foi utilizada a conformação mais estável da molécula, encontrada anteriormente com o

¹⁹O programa está disponível online em <http://www.design.che.vt.edu/VT-Databases.html>.

²⁰O MOPAC é um programa que utiliza de métodos semi-empíricos, que reduzem consideravelmente o tempo computacional (GERBER; SOARES, 2010).

software Gaussian 03. Estes perfis são destinados a serem utilizados diretamente no modelo COSMO-SAC.

Um exemplo de arquivo de entrada utilizado no MOPAC é apresentado na Figura 11²¹.

```

EPS=999.0 COSWRT RSOLV=1.3 AM1
VDW (:H=1.3:c=2.0:N=1.83:O=1.72:F=1.72:S=2.16:P=2.12:Cl=2.05:Br=2.16:I=2.3
2) GNORM=0.1 RELSCF=0.1
WATER, ID:C7732185

O    0.000000    1    0.000000    1    0.000000    1    0    0    0
H    0.980209    1    0.000000    1    0.000000    1    1    0    0
H    0.980138    1    104.534696    1    0.000000    1    1    2    0
    
```

Figura 11. Arquivo de entrada do MOPAC para a água, utilizado neste trabalho

De volta ao cálculo da parte residual da Equação (32) do coeficiente de atividade do modelo COSMO-SAC, essa é a contribuição da energia livre de restauração, ou seja, é a soma de todas as densidades de carga possíveis em uma molécula i (YANG *et al.*, 2010). Assim, a parte residual possui a seguinte forma:

$$\ln \gamma_i^{res} = N_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) [\ln \Gamma_s(\sigma_m) - \ln \Gamma_i(\sigma_m)] \quad (40)$$

onde N_i é o número total de segmentos de superfície contidos na molécula i . Além disso, para cada densidade de carga σ_m , o coeficiente de atividade do segmento de superfície no líquido puro i , $\Gamma_i(\sigma_m)$, e em solução, $\Gamma_s(\sigma_m)$, são calculados pelas Equações (41) e (42), respectivamente:

²¹ A presença do termo EPS no arquivo de entrada fornece a constante dielétrica para o solvente nos cálculos COSMO. Ele diz que o cálculo COSMO será utilizado para aproximar o efeito do solvente que está ao redor da molécula. Solventes com constante dielétrica pequena funcionam melhor neste modelo. O termo RSOLV fornece o raio efetivo da molécula de solvente. O valor padrão é de 1,3. O termo AM1 indica que este será o método de química quântica utilizado. Já o termo VDW fornece os valores dos raios de Van de Waals para os átomos. A palavra GNORM define o critério para o término da otimização da geometria.

$$\ln\Gamma_i(\sigma_m) = -\ln\left\{\sum_{\sigma_n} p_i(\sigma_n)\Gamma_i(\sigma_n)\exp\left[\frac{-\Delta W(\sigma_m\sigma_n)}{RT}\right]\right\} \quad (41)$$

$$\ln\Gamma_s(\sigma_m) = -\ln\left\{\sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n)\Gamma_s(\sigma_n)\exp\left[\frac{-\Delta W(\sigma_m\sigma_n)}{RT}\right]\right\} \quad (42)$$

onde $p_i(\sigma_n)$ e $p_s(\sigma_n)$ são a probabilidade de encontrar um segmento com densidade de carga σ_n no líquido puro i e em solução, respetivamente.

O perfil sigma, $p(\sigma)$, de cada componente, é a propriedade mais importante nos métodos COSMO (YANG *et al.*, 2010). No perfil sigma, o eixo das abscissas mostra diferentes valores de densidade de carga σ , induzida na superfície das moléculas. Normalmente esse valor varia entre -0,025 e 0,025 e/Å². No eixo das ordenadas tem-se $p_i(\sigma)$, que é a probabilidade de se encontrar um elemento com densidade de carga σ em uma substância pura i . A probabilidade pode ser escrita por:

$$p_i(\sigma) = \frac{N_i(\sigma)}{N_i} = \frac{A_i(\sigma)}{A_i} \quad (43)$$

onde $n_i(\sigma)$ é o número de segmentos com densidade de carga σ , $A_i(\sigma)$ é o total de área superficial de todos os segmentos com densidade de carga σ , $A_i = \sum_{\sigma} A_i(\sigma)$ é a área superficial total da cavidade. O número total de segmentos de superfície da molécula é $N_i = A_i/a_{eff}$ onde $a_{eff} = 7,5 \text{ \AA}^2$ é o segmento de área superficial padrão.

O cálculo utilizado para a obtenção do perfil sigma começa com o cálculo da distribuição de carga aparente induzida na superfície da molécula na condição hipotética de estar imersa em um condutor perfeito. Como resultado, obtém-se uma superfície dividida em vários segmentos e cada um possui sua própria área e densidade de carga. Como o COSMO-SAC exige que todos os segmentos tenham área idêntica, a distribuição de densidade de carga gerada (σ^*) deve ser submetida a uma média para encontrar uma densidade de carga aparente σ no segmento de superfície padrão (GERBER; SOARES, 2010), utilizando a Equação (44).

$$\sigma_m = \frac{\sum_n \sigma_n^* \frac{r_n^2 r_{eff}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2} \exp\left(\frac{d_{mn}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2}\right)}{\sum_n \frac{r_n^2 r_{eff}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2} \exp\left(\frac{d_{mn}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2}\right)} \quad (44)$$

onde d_{mn} é a distância entre os segmentos m e n , r_n é o raio do segmento n e r_{eff} é o raio médio ($r_{eff} = 0,81764 \text{ \AA}$).

Para uma solução, o perfil sigma $p_s(\sigma)$ é simplesmente composto pelos perfis sigma de seus componentes:

$$p_s(\sigma) = \frac{\sum_{i=1}^N x_i N_i p_i(\sigma)}{\sum_{i=1}^N x_i N_i} \quad (45)$$

onde x_i é a fração molar da substância i .

A energia de troca $\Delta W_{(\sigma_m, \sigma_n)}$, nas Equações (41) e (42), é a interação eletrostática entre dois segmentos da densidade de carga σ_m e σ_n e é obtida por:

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \left(\frac{\alpha'}{2}\right) (\sigma_m + \sigma_n)^2 + c_{hb} \max[0, \sigma_{acc} - \sigma_{hb}] \min[0, \sigma_{don} + \sigma_{hb}] \quad (46)$$

onde σ_{acc} e σ_{don} são o maior e o menor valores de σ_m , c_{hb} é a constante de ligação de hidrogênio ($c_{hb} = 85580,0 \text{ (kcal/\AA}^4)/(\text{mol.e}^2)$), σ_{hb} é o sigma de corte ($\sigma_{hb} = 0,0084 \text{ e/\AA}^2$) e α' é a constante de desajuste de carga ($\alpha' = 9034,97 \text{ (kcal/\AA}^4)/(\text{mol.e}^2)$). Todos esses parâmetros são dados do modelo COSMO-SAC e estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros utilizados no modelo COSMO-SAC

Símbolo	Valor	Descrição
r_{eff}	0,81764 Å	Raio médio
a_{eff}	7,5 Å ²	Segmento de área superficial padrão
c_{hb}	85580,0 (kcal/Å ⁴)/(mol.e ²)	Constante de ligação de hidrogênio
σ_{hb}	0,0084 e/Å ²	Sigma de corte
α'	9034,97 (kcal/Å ⁴)/(mol.e ²)	Constante de desajuste de carga
z	10	Número de coordenação
q	79,53 Å ²	Parâmetro de área padrão
r	66,69 Å ³	Parâmetro de volume padrão

Fonte: Yang e outros (2010)

Os resultados dos perfis sigma obtidos neste trabalho foram comparados com o banco de dados de perfis sigma do Virginia Tech (*VT sigma profile database* ou VT-2005)²², que utiliza originalmente os perfis gerados com o programa de química quântica DMol3 (MULLINS *et al.*, 2006).

Uma vantagem dos modelos baseados em COSMO sobre os modelos tradicionais de coeficiente de atividade, é que eles conseguem diferenciar moléculas isômeras, graças ao perfil sigma, que é capaz de distinguir isômeros. O perfil sigma é capaz de distinguir até mesmo diferentes conformações de uma mesma molécula. Um exemplo é apresentado nas figuras a seguir. A Figura 12 mostra diferentes conformações de uma molécula de aspirina. A Figura 13 mostra que o perfil sigma é capaz de discernir entre essas diferentes conformações de uma mesma molécula.

²² Este banco de dados conta com dados do perfil sigma de 1432 substâncias.

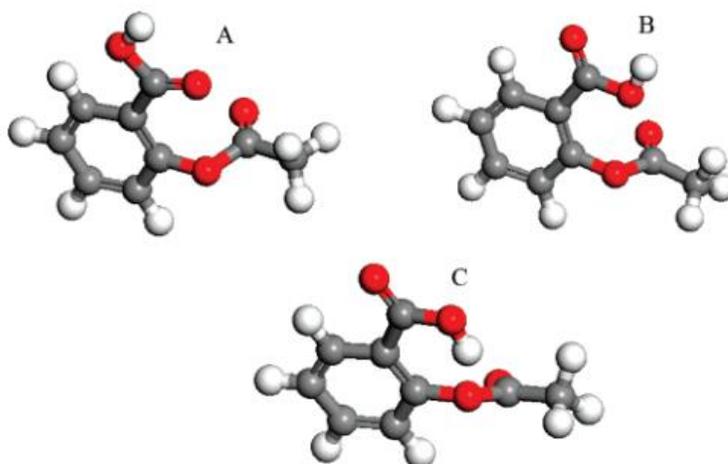


Figura 12. Diferentes conformações de uma molécula de aspirina
 Fonte: Yang e outros (2010).

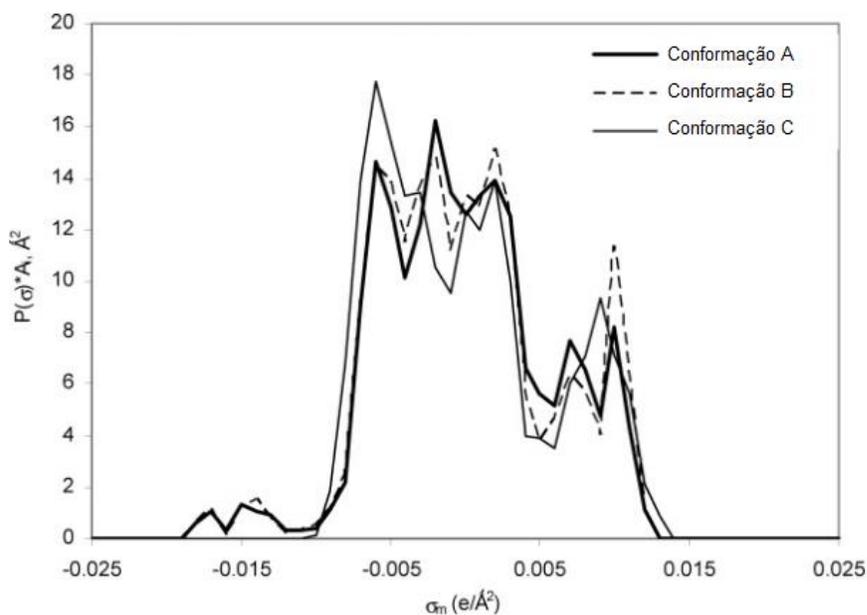


Figura 13. Perfis sigma das diferentes conformações de uma mesma molécula
 Fonte: Yang e outros (2010).

No presente trabalho, foi avaliado o poder de predição dos coeficientes de atividade deste método. Para tanto, selecionaram-se dados experimentais de um sistema binário formado por metanol (1) e glicerol (2), a 32,02 kPa (SOIJANYA *et al.*,

2010), a fim de comparar com os valores calculados de coeficientes de atividade dessa mistura binária.

O desvio médio absoluto entre os valores dos coeficientes de atividade experimentais e calculados foi obtido através da equação:

$$DMA(\%) = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} |\gamma_i^{exp} - \gamma_i^{calc}| \cdot 100 \quad (47)$$

CAPÍTULO VI – RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 TEMPO COMPUTACIONAL

Os trabalhos realizados no Gaussian 03 consumiram muito tempo computacional e, em alguns casos, chegaram a rodar por semanas. A otimização da geometria molecular foi o caso que consumiu maior tempo de CPU no presente trabalho, já que os cálculos eram realizados diversas vezes, uma para cada possível estrutura da molécula. Por exemplo, o tempo total computacional gasto para a otimização da geometria do ácido oleico, somando-se todas as possibilidades testadas, foi de 3312900 segundos (38 dias, 8 horas e 15 minutos).

Outro exemplo pode ser verificado na Figura 14, que mostra os resultados fornecidos pelo Gaussian 03 para a otimização da geometria molecular do glicerol. Somando-se o tempo de cada possibilidade analisada, chega-se no valor de 6 horas, 11 minutos e 54 segundos.

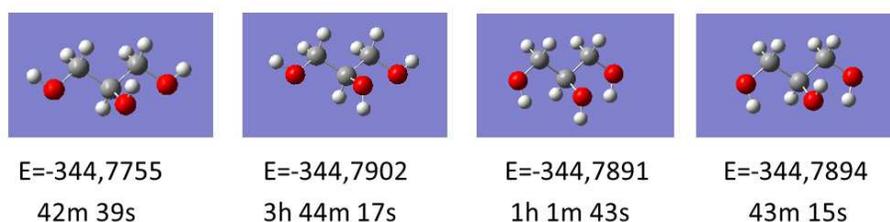


Figura 14. Resultados da otimização da geometria molecular do glicerol

É importante verificar, ainda, na Figura 14, que a conformação de menor energia e, portanto, a mais estável, é a segunda, da esquerda para a direita e, dessa forma, essa foi a conformação utilizada nos cálculos subsequentes. As diferenças obtidas nos valores das energias são muito pequenas, entretanto, fornecem resultados bastante diferentes nas entalpias padrão de formação. Utilizando a conformação de

menor energia, a entalpia padrão de formação obtida é igual a $-132,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Porém, utilizando a conformação da esquerda, o valor obtido é de $-121,7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Logo, uma diferença significativa. Esses dados ressaltam a importância da otimização da geometria molecular.

A Tabela 5 mostra o tempo de CPU (em segundos) gasto nos cálculos de $\Delta_f H^0$, C_p e S no Gaussian 03.

Tabela 5. Tempo de CPU (em segundos) dos cálculos de $\Delta_f H^0$, Cp e S

Componentes	Temperatura (K)												
	298,15	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
Glicerol	2759	861	838	845	840	837	836	839	862	839	839	839	837
Ácido Dodecanóico	51256	48168	9366	10737	9185	9310	9138	9343	9225	8975	10775	9214	8975
Ácido Palmítico	20825	20802	20595	20293	20351	20826	20537	20394	20566	20548	20447	20493	20753
Ácido Linolênico	19738	23538	19191	19785	20142	20335	19980	19690	19641	20073	20433	19679	20223
Ácido Linoleico	20750	20787	20928	21287	21021	20861	20838	21105	21066	20569	20465	20912	21074
Ácido Oleico	29869	29775	30192	30004	31976	29923	30549	30504	29969	29875	30036	30792	30323
Ácido Esteárico	38530	30177	30208	29691	30245	30308	29939	30582	30087	24581	26516	23326	23988
Oleato de Metila	72640	71002	70765	71913	72638	72411	71305	71814	73606	73057	73036	73473	74432
Monoleína	45508	45771	45673	46028	45549	46466	46955	46215	46033	46471	47470	46558	46755
Dioleína	141683	158178	165637	165950	160826	138109	138196	143060	135603	147777	140101	142337	138341
Trioleína	278483	327978	339037	302750	331466	310869	310996	279860	308403	284577	309901	315127	311141

No Apêndice A são apresentadas as estruturas de cada molécula, antes e após a otimização de sua estrutura, com seu respectivo tempo computacional. Analisando a Tabela 5 e o Apêndice A, pode-se verificar que o tempo computacional aumenta significativamente com o aumento do tamanho da molécula.

6.2 COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS

Uma comparação entre os dados experimentais e os calculados neste trabalho é apresentada na Tabela 6. Anteriormente aos cálculos realizados para a obtenção dos resultados apresentados na Tabela 5 e na Tabela 6, foi necessária a realização da otimização da geometria da molécula, também utilizando o *software* Gaussian 03.

Tabela 6. Entalpias padrão de formação a 298,15K medidas e calculadas para os compostos selecionados para a validação do método ab initio utilizado no trabalho de Osmont e outros (2007) para ésteres e ácidos carboxílicos. Valores em kcal mol⁻¹

Composto	Nome	$\Delta_f H_{exp(g)}^0 \pm \Delta_{exp}$	$\Delta_f H_{calc(g)}^0$	Δ
CH ₂ O ₂	Ácido fórmico	-90,5 ^a	-90,5	0
C ₂ H ₄ O ₂	Formato de metila	-86,6 ^b	-88,8	-2,2
C ₃ H ₆ O ₂	Formato de etila	-95,2 ^b	-96,8	-1,6
C ₂ H ₄ O ₂	Ácido acético	-103,4 ^d	-103,5	-0,1
		-103,7±0,1 ^e		0,2
C ₃ H ₆ O ₂	Acetato de metila	-98,0 ^b	-101,3	-3,3
C ₄ H ₈ O ₂	Acetato de etila	-106,46±0,20 ^f	-109,5	-3,0
C ₃ H ₆ O ₂	Ácido propanóico	-108,9 ^d	-108,8	0,1
		-109,0±0,1 ^e		0,2
C ₅ H ₁₀ O ₂	Propanoato de etila	-111,5±0,1 ^g	-113,6	-2,1
C ₄ H ₈ O ₂	Ácido n-butanóico	-113,6 ^d	-113,6	0,0
		-113,7±0,1 ^e		0,1
C ₆ H ₁₂ O ₂	Butanoato de etila	-115,9±0,3 ^g	-119,5	-3,6
C ₅ H ₁₀ O ₂	Ácido n-pentanóico	-118,6 ^d	-118,3	0,3

Composto	Nome	$\Delta_f H_{exp(g)}^0 \pm \Delta_{exp}$	$\Delta_f H_{calc(g)}^0$	Δ
		-118,6±0,2 ^e		0,3
C ₆ H ₁₂ O ₂	Pentanoato de metila	-112,5±0,4 ^h	-116,1	-3,6
C ₇ H ₁₄ O ₂	Pentanoato de etila	-121,2±0,4 ^g	-124,2	-3,0
C ₆ H ₁₂ O ₂	Ácido n-hexanóico	-122,5±0,4 ^h	-123,0	-0,5
		-123,0±0,4 ^e		0
		-123,4±0,6 ⁱ		0,4
		-122,5±0,6 ^j		-0,5
C ₇ H ₁₄ O ₂	Hexanoato de metila	-118,0±0,4 ^h	-120,8	-2,8
		-125,2±0,4 ^c		— ^c
C ₈ H ₁₆ O ₂	Hexanoato de etila	-126,1±0,4 ^g	-128,9	-2,8
C ₇ H ₁₄ O ₂	Ácido n-heptanóico	-128,9 ^d	-127,7	1,2
		-128,0±0,7 ^h		0,3
		-128,4±0,4 ^e		0,7
C ₈ H ₁₆ O ₂	Heptanoato de metila	-123,5±0,4 ^h	-125,5	-2,0
C ₉ H ₁₈ O ₂	Heptanoato de etila	-131,0±0,5 ^g	-133,6	-2,6
C ₈ H ₁₆ O ₂	Ácido octanóico	-132,4 ^d	-132,4	0
		-132,6±0,3 ^e		0,2
C ₉ H ₁₈ O ₂	Octanoato de metila	-127,7±0,7 ^h	-130,2	-2,5
		-134,8±0,6 ^c		— ^c
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Octanoato de etila	-136,2±0,4 ^g	-138,3	-2,1
		-144,4±0,9 ^c		— ^c
C ₉ H ₁₈ O ₂	Ácido n-nonanóico	-138,5 ^d	-137,1	1,4
		-138,0±0,5 ^e		0,9
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Nonanoato de metila	-132,5±0,9 ^h	-134,9	-2,4
C ₁₁ H ₂₂ O ₂	Nonanoato de etila	-141,1±0,6 ^b	-143,0	-1,9
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Ácido n-decanóico	-142,2 ^d	-141,9	0,3
		-142,2±0,5 ^e		0,3
C ₁₁ H ₂₂ O ₂	Decanoato de metila	-137,2±1,0 ^h	-139,6	-2,5
		-145,1±0,7 ^c		— ^c
C ₁₁ H ₂₂ O ₂	Ácido n-undecanóico	-146,9 ^d	-146,5	0,4

Composto	Nome	$\Delta_f H_{exp(g)}^0 \pm \Delta_{exp}$	$\Delta_f H_{calc(g)}^0$	Δ
C ₁₃ H ₂₆ O ₂	Undecanoato de etila	-151,5±0,4 ^g	-152,5	-1,0
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Ácido n-dodecanóico	-153,5±1,1 ^h	-151,3	2,2
C ₁₃ H ₂₆ O ₂	Dedecanoato de metila	-147,7±1,5 ^h	-149,0	-1,3
		-152,7±1,2 ^c		— ^c
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Ácido n-tetradecanóico	-165,8 ^d	-160,7	5,1
		-163,5±0,9 ^h		2,8
		-163,7±2,9 ^k		3,0
C ₁₅ H ₃₀ O ₂	Tetradecanoato de metila	-161,0±1,3 ^c	-158,4	— ^c
		-157,4±1,7 ^h		-1
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Ácido palmítico	-176,3±2,0 ^h	-170,1	6,2
C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Hexadecanoato de metila	-174,0±1,1 ^c	167,8	— ^c
C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Ácido esteárico	-187,0±2,2 ^h	-179,5	7,5
C ₁₉ H ₃₈ O ₂	Octadecanoato de metila	-185,9±1,8 ^c	-177,3	— ^c
C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Ácido araquídico	-194,3±3,0 ^h	-188,9	5,4
C ₂₁ H ₄₂ O ₂	Eicosanoato de metila	-194,8±1,7 ^c	-186,7	— ^c

$\Delta = \Delta_f H_{calc(g)}^0 - \Delta_f H_{exp(g)}^0$. Todos os valores estão em kcal mol⁻¹.

^a dados de Guthrie (1974), ^b dados de Hine e Klueppel (1974), ^d dados de Domalski e Hearing (1993), ^e dados de Verevkin (2000), ^f dados de Wiberg, Crocker e Morgan (1991), ^g dados de Wiberg e Waldron (1991), ^h dados de Adriaanse e outros (1965), ⁱ dados de Lebedeva (1964), ^j dados de Fenwick, Harrop e Head (1978), ^k dados de Swain, Silbert e Miller (1964)

^c dados de Freedman e Bagby (1989) não foram considerados para o cálculo do desvio médio entre os dados experimentais e os calculados²³.

A correlação entre as entalpias padrão de formação a 298,15 K experimentais e os valores obtidos através do método desenvolvido por Osmont e outros (2007) foi muito boa, com desvio médio de 1,8 kcal mol⁻¹.

Este método é bem geral, uma vez que incorpora apenas três correções atômicas e, assim, pode ser aplicado a qualquer molécula que contenha C, H, e O.

²³ Os dados de Freedman e Bagby (1989) não foram considerados, pois, de acordo com Osmont e outros (2007), eles estão, possivelmente, superestimados na ordem de 4 a 8 kcal mol⁻¹.

Os dados de C_p e S calculados no presente trabalho estão apresentados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente, em uma ampla faixa de temperatura desde 298,15 K até 1400 K. Não foram encontrados dados na literatura para serem comparados com os valores calculados.

Tabela 7. Cp (cal mol⁻¹ K⁻¹) calculado na faixa de temperatura de 298,15–1400 K

Componentes	Temperatura (K)												
	298,15	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
Água	8,0	8,9	8,1	8,3	8,6	8,9	9,1	9,4	9,7	10,0	10,2	10,5	10,7
Metanol	10,7	10,7	12,7	14,7	16,5	18,2	19,6	20,9	22,0	23,0	23,8	24,6	25,3
Glicerol	27,4	27,5	34,1	40,1	45,0	49,2	52,6	55,6	58,1	60,3	62,2	63,9	65,4
Ácido Dodecanóico	64,7	65,0	84,1	102,0	117,3	130,3	141,3	150,7	158,8	165,8	171,9	177,1	181,7
Ácido Palmítico	84,0	84,5	109,9	133,6	154,0	171,3	186,0	198,6	209,4	218,7	226,8	233,8	239,8
Ácido Linolênico	89,3	89,8	115,6	139,2	159,2	176,0	190,3	202,4	212,8	221,8	229,5	236,2	242,0
Ácido Linoléico	90,9	91,4	118,0	142,7	163,7	181,4	196,4	209,2	220,2	229,6	237,8	244,9	251,0
Ácido Oléico	92,2	92,7	120,4	146,0	168,0	186,6	202,4	215,8	227,4	237,4	246,0	253,5	260,0
Ácido Esteárico	93,7	94,2	122,7	149,4	172,3	191,8	208,3	222,5	234,7	245,2	254,2	262,1	270,0
Oleato de Metila	97,6	98,1	126,8	153,7	177,0	196,7	213,4	227,7	240,0	250,6	259,7	267,7	274,6
Monoleína	78,9	79,5	113,0	143,1	168,0	188,5	205,6	220,2	232,8	243,8	253,3	261,8	269,1
Dioléína	201,3	202,4	262,6	318,3	366,0	406,2	440,2	469,3	494,1	515,6	534,0	550,0	564,0

Tabela 8. S (cal mol⁻¹ K⁻¹) calculado na faixa de temperatura de 298,15–1400 K

Componentes	Temperatura (K)												
	298,15	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
Água	45,1	45,2	47,5	49,3	50,6	52,2	53,4	54,5	55,5	56,4	57,3	58,1	58,9
Metanol	56,8	56,8	60,2	63,2	66,1	68,7	71,3	73,6	75,9	78,0	80,1	82,0	83,9
Glicerol	82,0	82,2	91,0	99,3	107,1	114,3	121,1	127,5	133,5	139,1	144,5	149,5	154,3
Ácido Dodecanóico	142,3	142,7	164,1	184,8	204,8	223,9	242,0	259,2	275,5	291,0	305,7	319,7	333,0
Ácido Palmítico	171,5	172,0	199,8	226,9	253,1	278,2	302,0	324,7	346,2	366,6	386,0	404,4	422,0
Ácido Linolênico	182,6	183,1	212,5	240,9	268,1	293,9	318,4	341,5	363,4	384,1	403,8	422,4	440,1
Ácido Linoléico	185,5	186,0	216,0	245,0	273,0	299,6	324,8	348,7	371,3	392,7	413,1	432,4	450,8
Ácido Oléico	186,4	187,0	217,4	247,1	275,7	303,1	329,1	353,7	377,0	399,2	420,2	440,2	459,2
Ácido Esteárico	186,0	186,6	217,6	247,9	277,2	305,3	332,0	357,4	381,5	404,4	426,1	446,8	437,4
Oleato de Metila	195,1	195,7	277,8	259,1	289,2	318,0	345,4	371,4	396,0	419,4	441,6	462,7	482,8
Monoleína	139,5	140,0	167,5	196,0	224,4	251,9	278,2	303,3	327,1	349,8	371,5	392,1	411,8
Dioleína	343,6	344,9	411,3	476,0	538,4	597,9	654,5	708,0	758,8	806,9	852,6	896,0	937,3

Os dados apresentados na Tabela 7 foram utilizados para a construção de gráficos e, através da regressão polinomial, foram obtidos os parâmetros A_i , B_i e C_i da Equação 15, apresentada no Capítulo III. Os gráficos, com suas respectivas equações de regressão são apresentados no Apêndice B. A Tabela 9 mostra os valores obtidos para esses parâmetros.

Tabela 9. Valores dos parâmetros A_i , B_i e C_i utilizados no modelo

Componente	A_i	B_i	C_i
Água	3E-07	0,002	7,2822
Metanol	-8E-06	0,0259	3,6008
Glicerol	-3E-05	0,0762	7,9319
Ácido dodecanóico	-8E-05	0,2351	2,446
Ácido palmítico	-0,0001	0,3092	2,8016
Ácido linolênico	-0,0001	0,3073	9,2863
Ácido linoleico	-0,0001	0,3206	7,094
Ácido oleico	-0,0001	0,3345	4,5711
Ácido esteárico	-0,0001	0,3476	2,3573
Oleato de metila	-0,0001	0,3513	5,2284
Monoleína	-0,0001	0,3849	-20,146
Dioleína	-0,0002	0,7269	11,109

A Figura 15 apresenta um exemplo de parte do arquivo de saída do Gaussian 03, mostrando os valores de C_v , S e da entalpia (termo $E_j + ZPE_j +$ correções térmicas da Equação (31)).

```

Zero-point correction=                0.119151 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=         0.126451
Thermal correction to Enthalpy=       0.127401
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.088103
Sum of electronic and zero-point Energies= -344.671080
Sum of electronic and thermal Energies= -344.663780
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -344.662830
Sum of electronic and thermal Free Energies= -344.702129

E (Thermal)          CV          S
Kcal/Mol            Cal/Mol-Kelvin    Cal/Mol-Kelvin
Total                79.349            25.527            82.200
Electronic           0.000             0.000             0.000
Translational        0.894             2.981             39.502
Rotational           0.894             2.981             26.844
Vibrational          77.561            19.566            15.854
vibration 1          0.610             1.941             3.265
vibration 2          0.622             1.901             2.656
vibration 3          0.637             1.854             2.229
vibration 4          0.670             1.754             1.693
vibration 5          0.700             1.663             1.387
vibration 6          0.778             1.451             0.931
vibration 7          0.798             1.401             0.852
vibration 8          0.827             1.330             0.754
vibration 9          0.847             1.282             0.695
vibration 10         0.925             1.111             0.518

Q                    Log10(Q)           Ln(Q)
Total Bot            0.531619D-40      -40.274399        -92.735231
Total V=0            0.156025D+15      14.193196         32.681041
vib (Bot)            0.918845D-53      -53.036758        -122.121648
vib (Bot) 1          0.185836D+01      0.269129          0.619692
vib (Bot) 2          0.133967D+01      0.126997          0.292421
vib (Bot) 3          0.105404D+01      0.022859          0.052635
vib (Bot) 4          0.762225D+00      -0.117917         -0.271513
vib (Bot) 5          0.620648D+00      -0.207155         -0.476992
vib (Bot) 6          0.433185D+00      -0.363327         -0.836591
vib (Bot) 7          0.402804D+00      -0.394906         -0.909305
vib (Bot) 8          0.365156D+00      -0.437521         -1.007430
vib (Bot) 9          0.342782D+00      -0.464982         -1.070661
vib (Bot) 10         0.275146D+00      -0.560436         -1.290452
vib (V=0)            0.269673D+02      1.430837          3.294624
vib (V=0) 1          0.242444D+01      0.384612          0.885603
vib (V=0) 2          0.192993D+01      0.285542          0.657485
vib (V=0) 3          0.166662D+01      0.221837          0.510800
vib (V=0) 4          0.141158D+01      0.149707          0.344713
vib (V=0) 5          0.129700D+01      0.112939          0.260051
vib (V=0) 6          0.116155D+01      0.065038          0.149756
vib (V=0) 7          0.114207D+01      0.057692          0.132841
vib (V=0) 8          0.111914D+01      0.048886          0.112564
vib (V=0) 9          0.110622D+01      0.043840          0.100946
vib (V=0) 10         0.107071D+01      0.029670          0.068318
Electronic           0.100000D+01      0.000000          0.000000
Translational        0.352524D+08      7.547188          17.378043
Rotational           0.164123D+06      5.215170          12.008374
***** Axes restored to original set *****
-----
    
```

Figura 15. Exemplo de parte do arquivo de saída do Gaussian 03

Os cálculos de mecânica quântica²⁴ para a geração dos perfis sigma representam o aspecto com maior gasto de tempo computacional no uso de métodos baseados no COSMO. No caso do presente trabalho, em que esses cálculos foram efetuados com o *software* MOPAC, esta demora se deve, em grande parte, ao elevado tempo despendido para a otimização a estrutura da molécula (realizada com o

²⁴ Quando a mecânica quântica é utilizada em cálculos químicos é chamada de química quântica (GEBER, 2010).

Gaussian 03), já que o MOPAC é um programa que utiliza métodos semi-empíricos, que diferem do Gaussian, TURBOMOLE, DMol3 e GAMESS²⁵ no grau de sofisticação.

Um exemplo de arquivo de saída do MOPAC é apresentado na Figura 16.

```

FINAL HEAT OF FORMATION =      -60.84236 KCAL/MOL =   -254.56444 KJ/MOL
TOTAL ENERGY           =      -504.17005 EV
DIELECTRIC ENERGY     =      -0.18489 EV
COSMO AREA              =      65.97 SQUARE ANGSTROMS
COSMO VOLUME           =      47.30 CUBIC ANGSTROMS
TOTAL COSMO CHARGE     =      -0.00138

  ATOMIC DATA
NR.  ELEM.  COORDINATES  RADIUS  COSMO-CHARGE  AREA  SIGMA
  1     6     0.000000   0.000000   0.000000   2.000000  -0.023482  22.128958  -0.001061
  2     1     1.118914   0.000000   0.000000   1.300000  -0.026271   6.420063  -0.004092
  3     1    -0.385187   1.049800   0.000000   1.300000  -0.019140   6.182183  -0.003096
  4     1    -0.386127  -0.544437   0.897063   1.300000  -0.019131   6.181989  -0.003095
  5     8    -0.375025  -0.668172  -1.188063   1.720000  -0.179691  16.965537   0.010592
  6     1    -1.340635  -0.684834  -1.212855   1.300000  -0.093051   8.088772  -0.011504

  SEGMENT DATA: NPS=      74
NR.  ATOM  ELEM.  COORDINATES (X, Y, Z)  COSMO-CHARGE  AREA  SIGMA  POTENTIAL
  1     1     6    -1.484647   0.349486   1.277622  -0.000877   0.681193  -0.001287   0.038818
  2     1     6    -0.248194   1.385045  -1.391654   0.000615   0.357493   0.001720  -0.012329
  3     1     6     0.978125   1.663994  -0.471719  -0.001064   1.116070  -0.000954   0.008528
  4     1     6     0.338527   1.290319   1.466724  -0.001525   1.200025  -0.001271   0.027704
  5     1     6    -0.861287  -1.741717   0.272679  -0.000592   0.541607  -0.001093   0.002292
    
```

Figura 16. Parte do arquivo de saída do MOPAC para o metanol

Uma comparação entre os perfis sigma obtidos com o MOPAC e os perfis do banco de dados VT-2005 para a água, glicerol, metanol, ácido dodecanóico, ácido palmítico, ácido linolênico, ácido linoleico, ácido oleico, ácido esteárico, oleato de metila, monoleína, dioleína e trioleína são mostrados nas Figuras 17 a 29. No perfil sigma, o eixo das abscissas mostra diferentes valores de densidade de carga, que variam entre $-0,025$ e $+0,025 e/\text{Å}^2$. No eixo das ordenadas tem-se a probabilidade de encontrar um elemento com densidade de carga σ_i em uma substância pura i , vezes a área superficial total da cavidade.

²⁵ Estes são *softwares* de química quântica, que podem ser utilizados na geração dos perfis sigma. O banco de dados VT-2005, por exemplo, utiliza originalmente o DMol3.

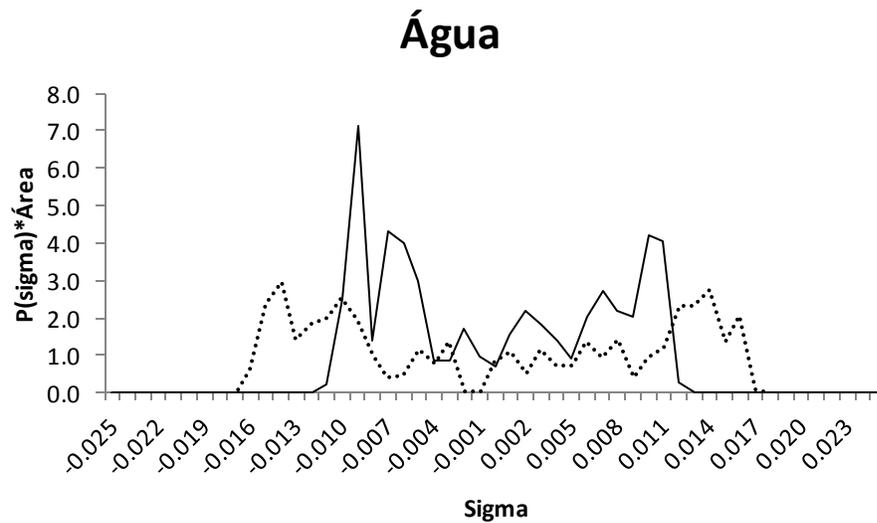


Figura 17. Perfil sigma da água gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....)

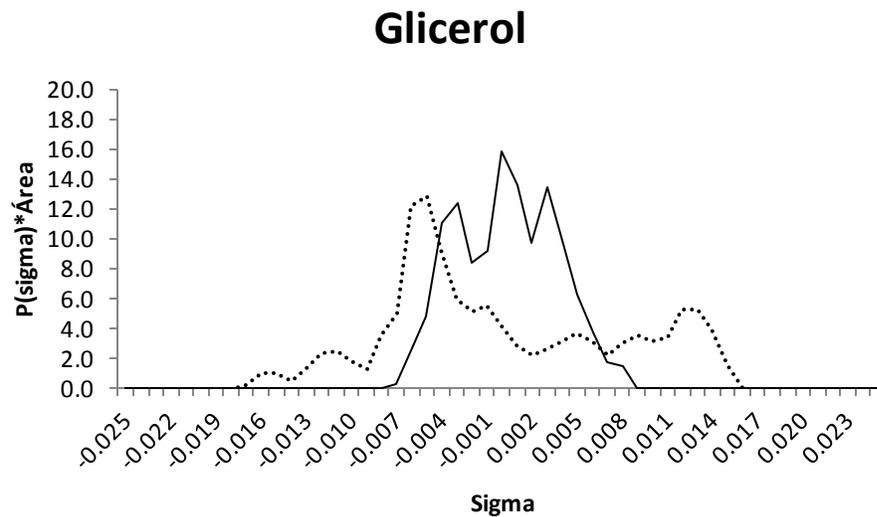


Figura 18. Perfil sigma do glicerol gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....)

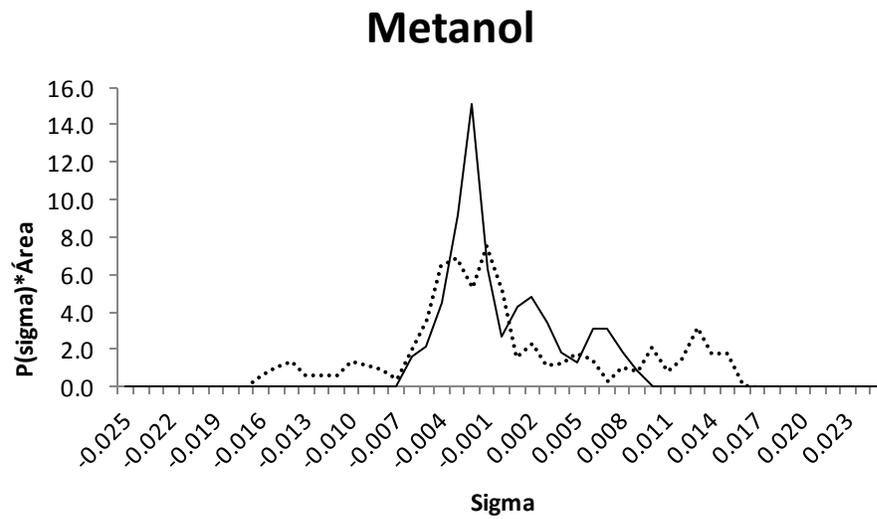


Figura 19. Perfil sigma do metanol gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....)

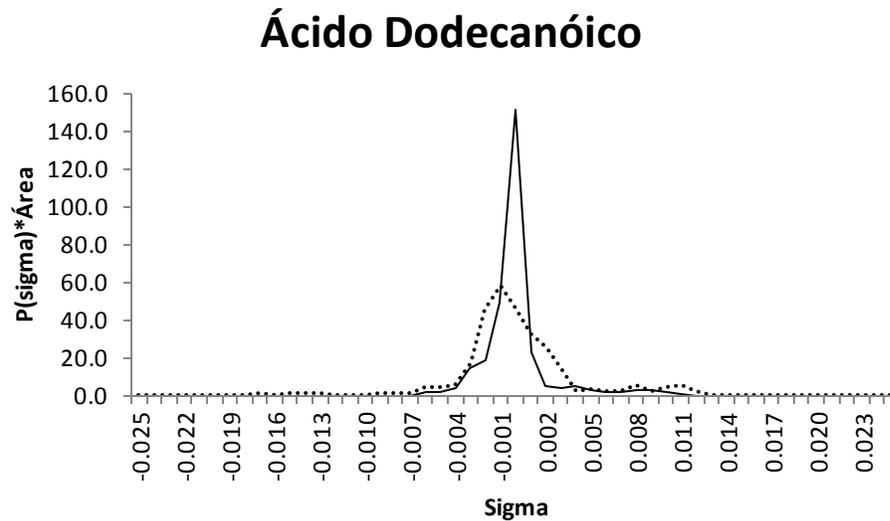


Figura 20. Perfil sigma do ácido dodecanóico gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....)

Ácido Palmítico

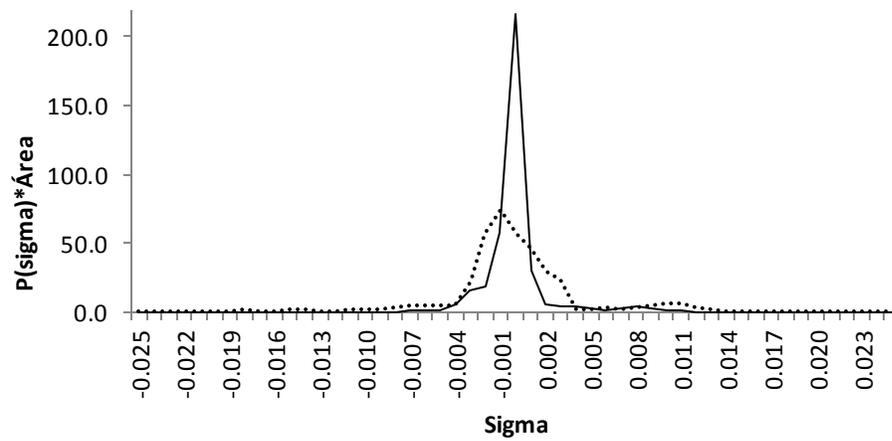


Figura 21. Perfil sigma do ácido palmítico gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....)

Ácido Linolênico

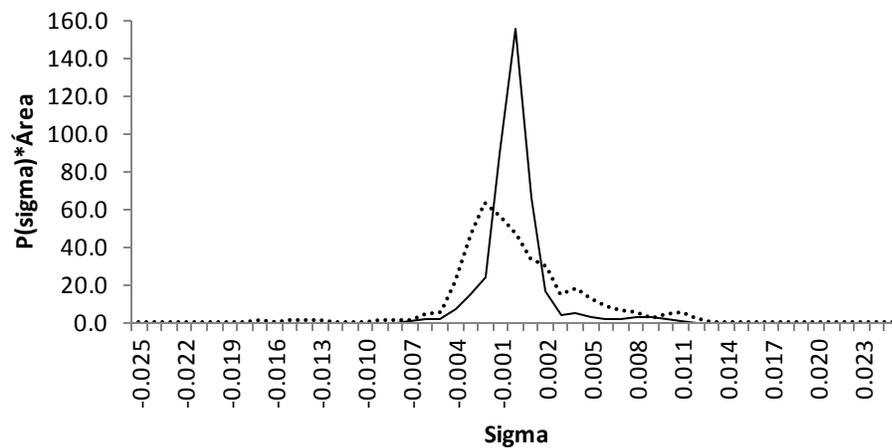


Figura 22. Perfil sigma do ácido linolênico gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....)

Ácido Linoleico

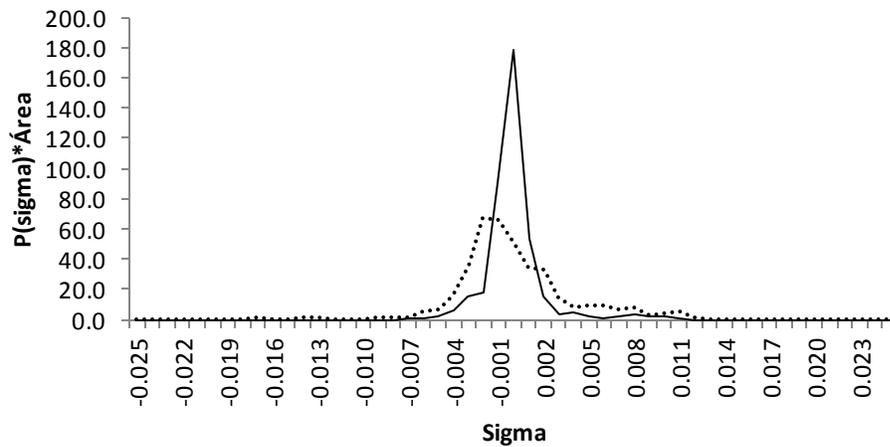


Figura 23. Perfil sigma do ácido linoleico gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....)

Ácido Oleico

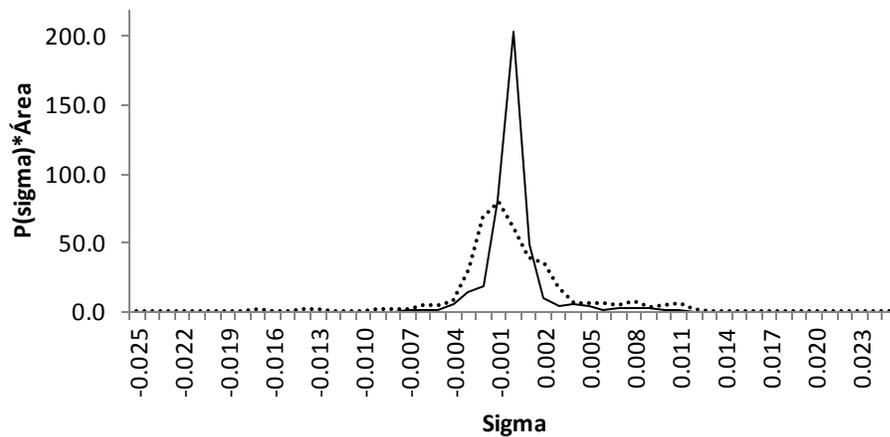


Figura 24. Perfil sigma do ácido oleico gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....)

Ácido Esteárico

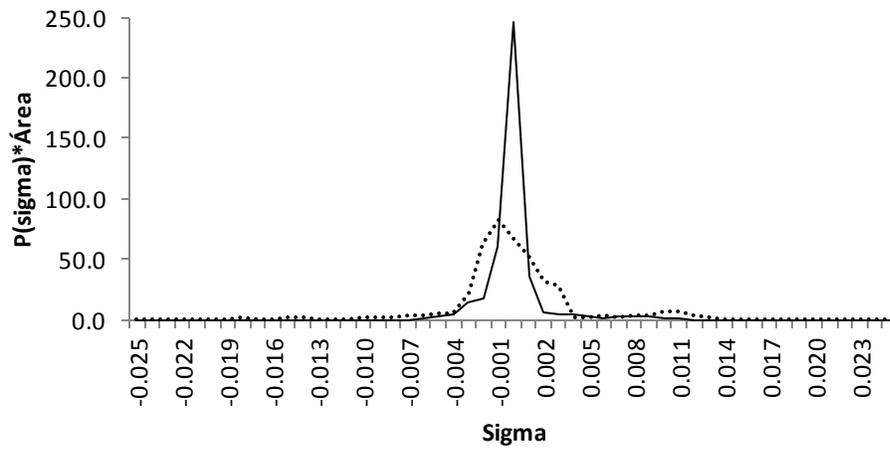


Figura 25. Perfil sigma do ácido esteárico gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....)

Oleato de Metila

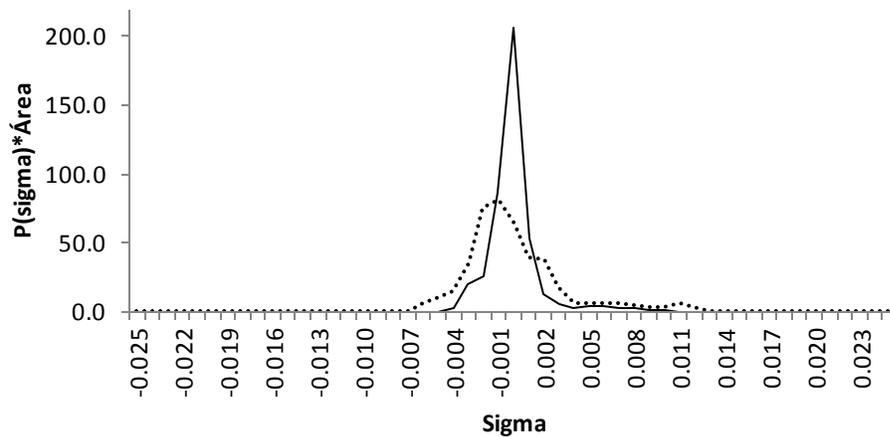


Figura 26. Perfil sigma do oleato de metila gerado pelo programa MOPAC (—), comparado com o do banco de dados VT-2005 (.....)

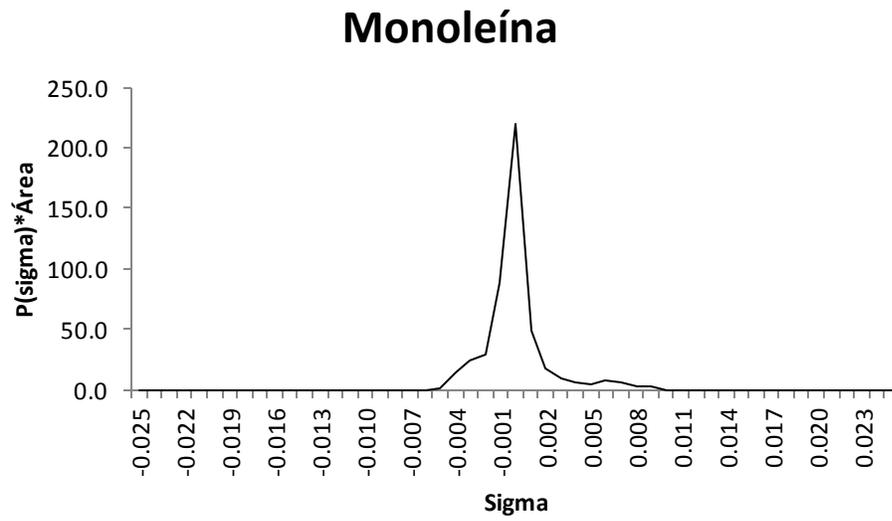


Figura 27. Perfil sigma da monoleína gerado pelo programa MOPAC (—)

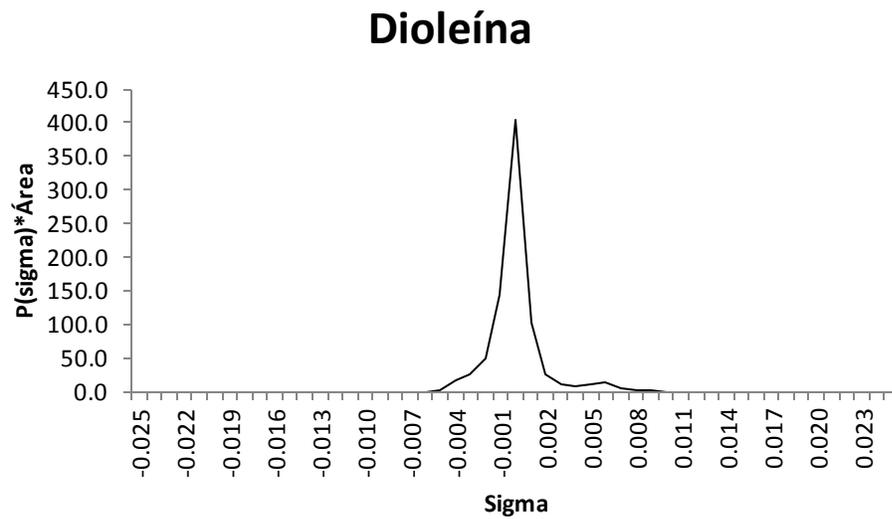


Figura 28. Perfil sigma da dioleína gerado pelo programa MOPAC (—)

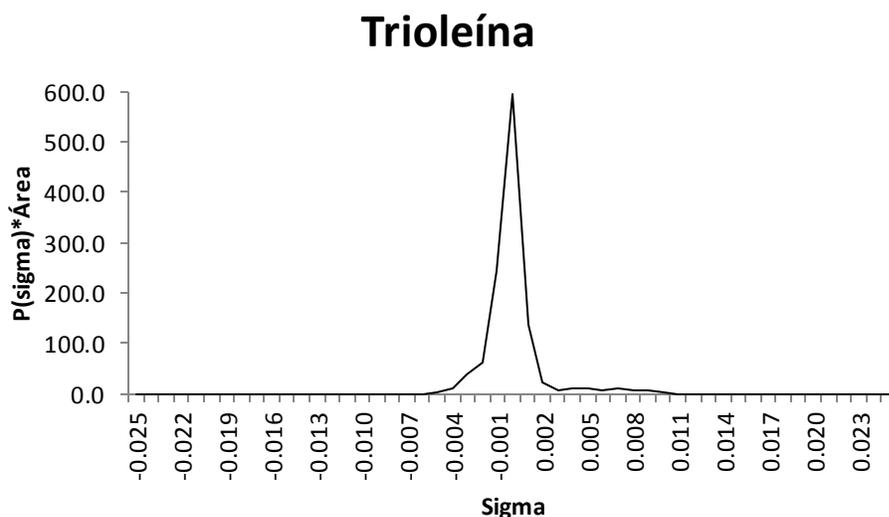


Figura 29. Perfil sigma da trioleína gerado pelo programa MOPAC (—)

Nas Figuras 27 a 29, estão apresentados apenas os perfis sigma gerados pelo MOPAC, pois não foram encontrados outros perfis na literatura para serem comparados. N Apêndice F são apresentados os dados dos perfis sigma obtidos pelo *software* MOPAC, utilizados para a construção das Figuras 17 a 29.

Analisando as Figuras 17 a 26 verifica-se que há diferenças notáveis entre os perfis sigma gerados com diferentes métodos. Entretanto, qualitativamente eles são bastante similares. Por exemplo, para o oleato de metila, o perfil sigma obtido pelo MOPAC começa em $-0,004 \text{ e}/\text{Å}^2$ e termina em $0,010 \text{ e}/\text{Å}^2$, e o perfil do VT-2005 começa em $-0,007 \text{ e}/\text{Å}^2$ e termina em $0,013 \text{ e}/\text{Å}^2$, uma pequena diferença. Além disso, a localização dos picos para a maioria dos componentes é outra similaridade entre os diferentes perfis sigma analisados.

Wang e outros (2009) obtiveram resultados semelhantes utilizando o pacote GAMESS/COSMO. De acordo com os autores, a faixa do perfil sigma é importante, pois mostra quão polarizada a molécula é; portanto, faixas similares indicam que a polarização é semelhante entre as diferentes fontes. As posições e alturas dos picos indicam segmentação detalhada e espera-se que sejam diferentes, quando comparam-

se perfis sigma obtidos por diferentes *softwares*, devido aos diferentes métodos de segmentação e de procedimento de cálculo.

Com os perfis sigma das substâncias puras, pode ser determinado o perfil sigma da mistura, que é uma composição dos perfis sigma das substâncias puras, ponderado pela fração molar de cada substância na mistura, obtido pela Equação (45).

Em seguida é determinado o coeficiente de atividade para cada segmento de carga do perfil sigma, por fim, o perfil sigma e o coeficiente de atividade dos segmentos de carga são combinados para obter-se o coeficiente de atividade de cada componente da mistura (GERBER, 2010).

A Tabela 10 mostra a comparação dos dados experimentais e calculados do coeficiente de atividade da mistura binária de metanol e glicerol, a 32.02 kPa de pressão, em que x_1 é a fração molar de metanol, T é a temperatura, em kelvin, γ_1^{exp} e γ_2^{exp} são os coeficientes de atividade experimentais (SOUJANYA *et al.*, 2010) para o metanol e o glicerol, respectivamente e γ_1^{calc} e γ_2^{calc} são os coeficientes de atividade calculados.

Tabela 10. Comparação entre os dados experimentais e calculados do coeficiente de atividade da mistura de metanol (1) e glicerol (2)

x_1	$T(K)$	γ_1^{exp}	γ_2^{exp}	$\gamma_1^{calc}(a)$	$\gamma_2^{calc}(a)$	$\gamma_2^{calc}(b)$	$\gamma_2^{calc}(b)$
0	521,8	1,680324	1	0,825976	1	0,9	1
0,1	356,8	1,545155	1,004458	0,844743	0,998653	0,914	0,998
0,2	340,25	1,428468	1,018517	0,865785	0,994216	0,929	0,996
0,3	331,9	1,328211	1,043582	0,887257	0,986012	0,942	0,991
0,4	326,6	1,242749	1,08171	0,908788	0,97323	0,953	0,985
0,5	322,8	1,170837	1,135884	0,929962	0,954906	0,968	0,973
0,6	319,8	1,111608	1,210458	0,950212	0,929897	0,978	0,96
0,7	317,35	1,064599	1,311871	0,968743	0,896875	0,988	0,944
0,8	315,15	1,029809	1,449872	0,984417	0,854332	0,992	0,924
0,9	313,05	1,007817	1,63966	0,995607	0,800644	0,999	0,9
1	311	1	1,905832	1	0,734226	1	0,874

(a) Coeficientes de atividade calculados utilizando o perfil sigma obtido com o MOPAC.

(b) Coeficientes de atividade calculados utilizando o JCOSMO.

Os coeficientes de atividade experimentais foram comparados com os valores calculados utilizando-se os perfis sigma obtidos através do *software* MOPAC e com os valores obtidos do programa computacional conhecido como JCOSMO²⁶, que utiliza os perfis sigma do banco de dados VT-2005.

Através da análise dos resultados, é possível verificar que o modelo COSMO-SAC não previu os coeficientes de atividade corretamente para a mistura analisada, para ambos os métodos de obtenção do perfil sigma analisados. Estes, por sua vez, apresentaram um comportamento bastante similar.

Foram calculados os desvios médios absolutos entre os valores de γ^{calc} e γ^{exp} para os dois métodos utilizados e, entre os coeficientes de atividade obtidos pelo MOPAC e pelo JCOSMO. A Tabela 11 apresenta estes valores.

²⁶ Desenvolvido em 2008 por Renan Pereira Gerber e Rafael de Pelegrini Soares, no Departamento de Engenharia Química da UFRGS. O *software* encontra-se disponível na internet em <http://code.google.com/p/jcosmo>.

Tabela 11. Desvio médio absoluto entre os valores experimentais, os calculados no presente trabalho e os obtidos com o JCOSMO

DMA(%)			
	γ_1^{exp}	$\gamma_1^{calc} (MOPAC)$	$\gamma_1^{calc} (JCOSMO)$
γ_1^{exp}	-	31,3	27,7
$\gamma_1^{calc} (MOPAC)$	-	-	3,7
	γ_2^{exp}	$\gamma_2^{calc} (MOPAC)$	$\gamma_2^{calc} (JCOSMO)$
γ_2^{exp}	-	33,4	29,6
$\gamma_2^{calc} (MOPAC)$	-	-	3,8

Como é possível observar, o desvio médio absoluto entre os valores experimentais e os calculados por ambos os métodos, estão acima de 27%, o que é um desvio muito alto. Os resultados dos desvios vêm reforçar a conclusão já obtida, de que esta metodologia não foi capaz de prever os dados experimentais.

Porém, observou-se uma similaridade razoável entre os valores dos coeficientes de atividade calculados pelo método utilizado no presente trabalho e pelo método do JCOSMO, o que demonstra que a metodologia aqui empregada fornece resultados de acordo com os obtidos por outras metodologias de obtenção de perfis sigma.

A metodologia da minimização da energia de Gibbs para a realização do cálculo de equilíbrio de fases de misturas binárias contendo água, metanol e glicerol foi utilizada. Antes de apresentar os resultados é importante ressaltar que a ferramenta computacional GAMS, utilizada para a implementação da metodologia da minimização da energia de Gibbs para o cálculo de equilíbrio, descrita no Capítulo III, convergiu rapidamente para o mínimo global, mostrando-se muito eficiente.

Utilizando-se a Equação (28), foram realizados os cálculos de equilíbrio. Os resultados são apresentados nas Figuras 30 a 32. O método COSMO-SAC foi utilizado realizando-se os cálculos tanto com os perfis-sigma obtidos no presente trabalho, com o uso do MOPAC, quanto com os perfis-sigma do banco de dados VT-2005, obtidos pelo

DMol3. Além disso, a metodologia também foi realizada utilizando-se a Lei de Raoult²⁷, como forma de comparação dos resultados obtidos pelo COSMO-SAC. Os dados obtidos durante a minimização da Energia de Gibbs são apresentados no Apêndice C.

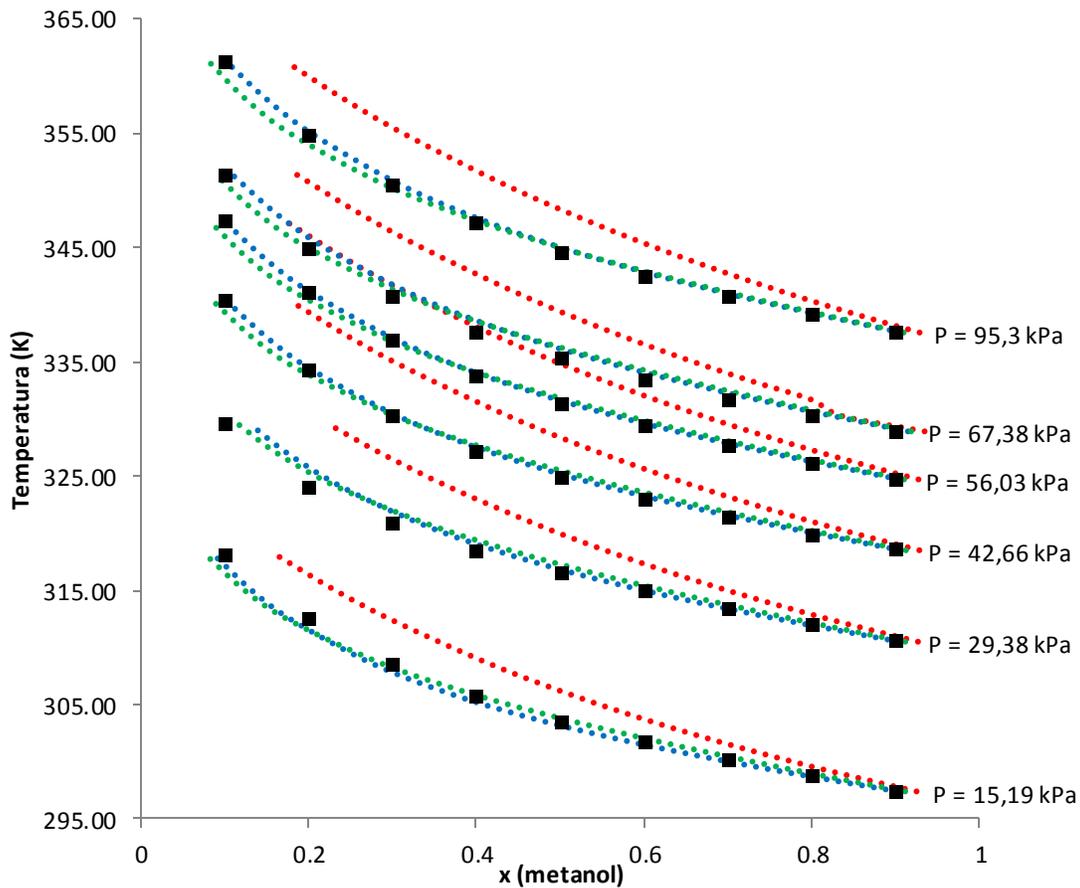


Figura 30. Equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol + água. Dados experimentais (■) (SOIJANYA et al., 2010), Lei de Raoult (.....), MOPAC (.....) e VT-2005 (.....)

²⁷ Neste caso considerou-se que ambas as fases são ideais, portanto, $\phi_i = \gamma_i = 1$.

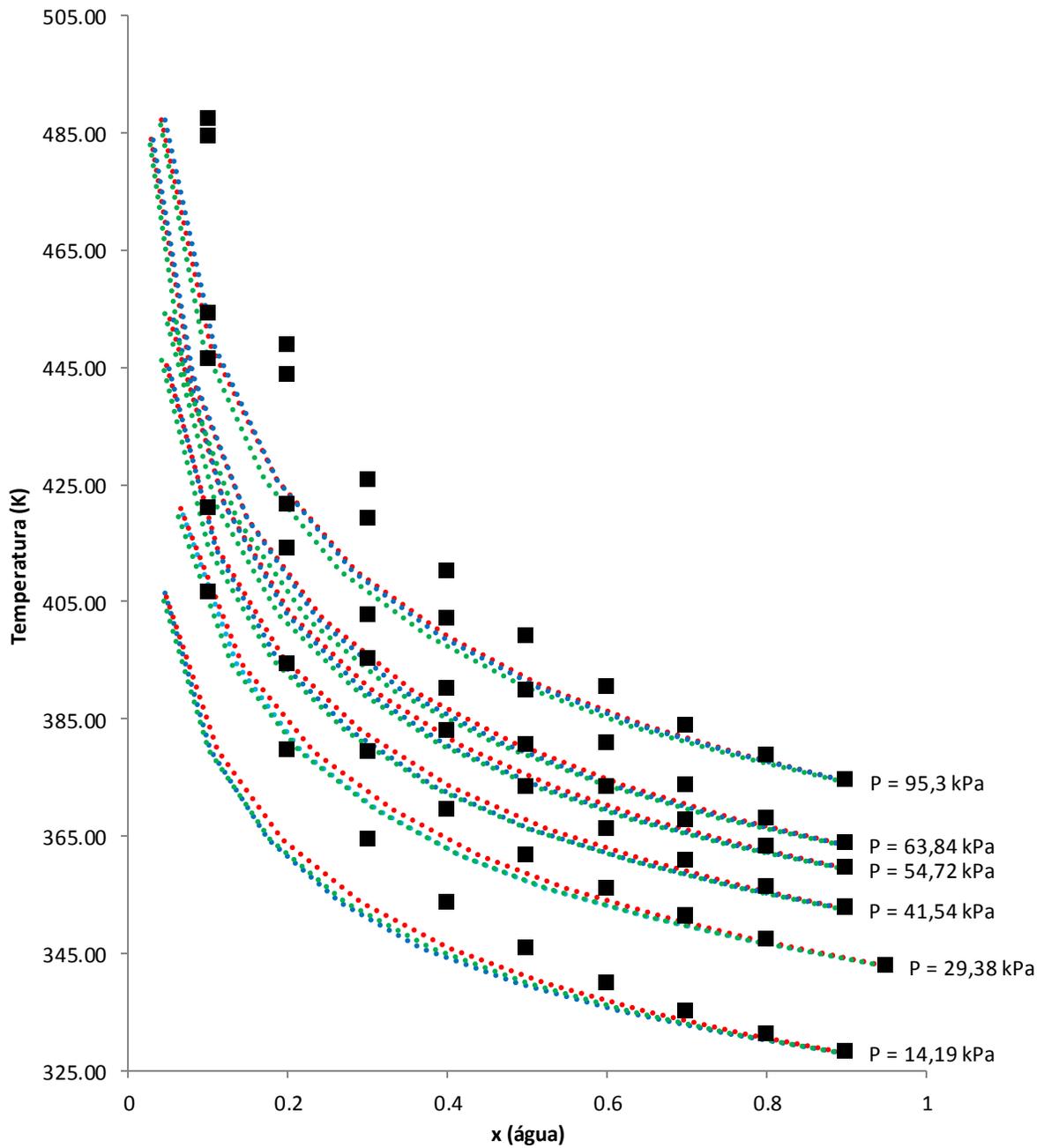


Figura 31. Equilíbrio líquido-vapor da mistura binária água + glicerol. Dados experimentais (■) (SOIJANYA et al., 2010), Lei de Raoult (.....), MOPAC (.....) e VT-2005 (.....)

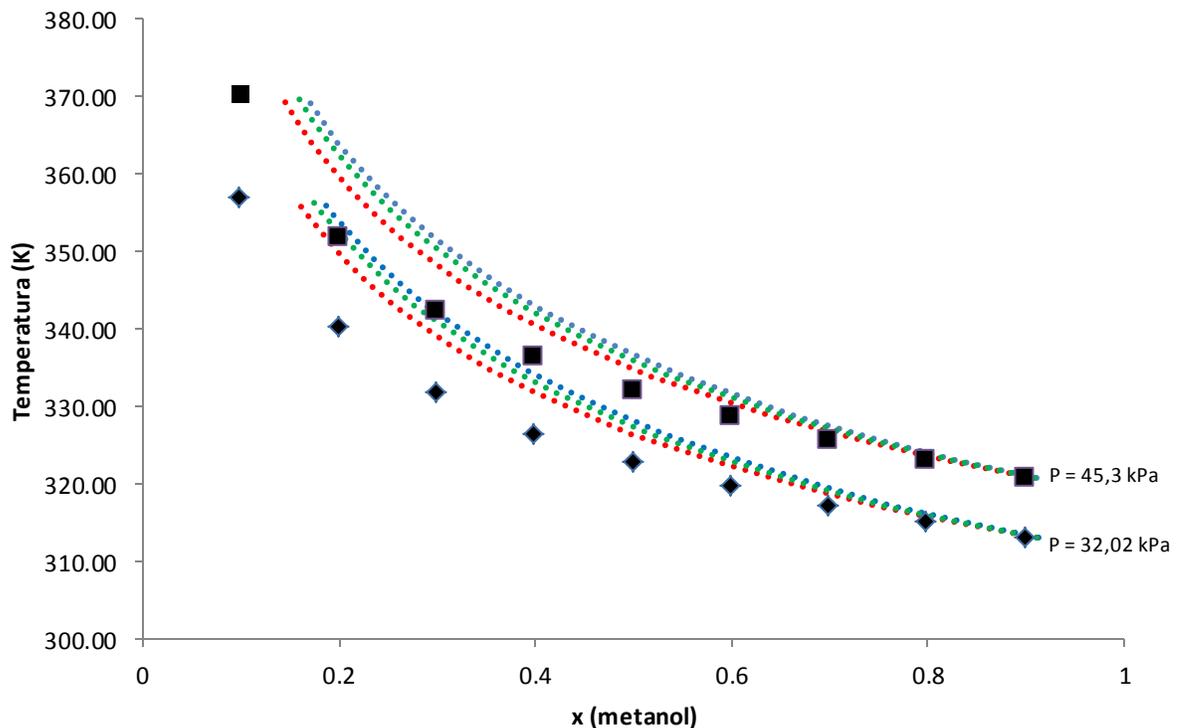


Figura 32. Equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol + glicerol. Dados experimentais (\blacklozenge) e (\blacksquare) (SOUJANYA et al., 2010), Lei de Raoult (.....), MOPAC (.....) e VT-2005 (.....)

Analisando as Figuras 30 a 32 observa-se que as curvas do modelo COSMO-SAC possuem comportamento similar ao dos dados experimentais, contudo, os desvios obtidos são grandes na maioria dos sistemas estudados.

Os desvios médios absolutos entre os valores da fração molar experimental e os calculados utilizando o método COSMO-SAC com os perfis-sigma obtidos através do MOPAC e do banco de dados VT-2005, e da fração molar obtida utilizando a Lei de Raoult, foram calculados. A Tabela 12 apresenta estes valores.

Tabela 12. Desvios médios absolutos obtidos pela minimização da energia de Gibbs para as misturas estudadas

	DMA(%)		
	MOPAC	VT-2005	Raoult
Metanol + água	1,55	2,22	10,00
Água + glicerol	7,96	8,48	6,92
Metanol + glicerol	7,79	6,84	5,42

Como pode ser observado, os desvios médios absolutos obtidos sugerem que a metodologia de minimização da energia de Gibbs para o cálculo de equilíbrio de fases das misturas estudadas utilizando o modelo COSMO-SAC não mostrou-se eficiente, tanto com o uso dos perfis-sigma obtidos neste trabalho pelo MOPAC, quanto com o uso dos perfis-sigma do banco de dados do Virginia Tech. Nas misturas envolvendo o glicerol até a Lei de Raoult mostrou-se mais eficiente.

CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho utiliza uma nova abordagem para o cálculo de equilíbrio de fases, que vem se mostrando muito promissora, a metodologia COSMO. Apesar de muito promissora, ela precisa de refinamentos, pois conforme pôde ser observado, ainda não é uma ferramenta confiável para a predição do coeficiente de atividade dos componentes presentes em uma mistura e os desvios apresentados nos cálculos de equilíbrio líquido-vapor foram relativamente elevados, principalmente quando comparados com os de outros métodos mais amplamente utilizados.

A metodologia utilizada para a obtenção de perfis sigma, para serem utilizados no modelo COSMO-SAC, apesar de ter fornecido resultados razoavelmente diferentes dos obtidos do banco de dados VT-2005, mostrou ser uma alternativa viável aos métodos que utilizam *softwares* de química quântica, cujos cálculos são muito mais lentos. As diferenças obtidas entre os perfis sigma gerados pelo *software* MOPAC, neste trabalho e os obtidos com o DMol3, presentes no banco de dados VT-2005 e no programa computacional JCOSMO, se mostraram relativamente pequenas, uma vez que os resultados dos valores dos coeficientes de atividade obtidos por ambos os métodos não apresentaram grandes desvios e nos cálculos de equilíbrio, os resultados para algumas misturas foram inclusive melhores com o uso dos perfis sigma do MOPAC do que com os do DMol3.

Os cálculos de mecânica quântica para a geração dos perfis sigma representam o aspecto com maior gasto de tempo computacional no uso de métodos baseados no COSMO. Porém, esses cálculos necessitam ser realizados apenas uma vez para cada componente.

Com relação à obtenção das propriedades termoquímicas da fase vapor, pode-se dizer que o método empregado é eficiente e bastante preciso e, dessa forma,

os dados de entalpia padrão de formação, capacidade calorífica e entropia podem ser empregados nos cálculos de equilíbrio de fases de misturas relacionadas à produção de biodiesel.

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se que sejam aproveitados os dados das propriedades obtidas no presente trabalho para utilização da metodologia da minimização da energia de Gibbs para realização do cálculo de equilíbrio de outras misturas envolvendo água, metanol, glicerol, ácido .dodecanóico, ácido palmítico, ácido linolênico, ácido linoleico, ácido oleico, ácido esteárico, oleato de metila, monoleína e trioleína. Além disso, propõe-se que sejam realizados cálculos de equilíbrio com e sem reação química.

REFERÊNCIAS

ABREU, C. R. A. Aplicação de Álgebra e Cálculo Matriciais à Predição de Equilíbrio Líquido-Líquido com o Modelo COSMO-SAC. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ 2010) e V Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (V CBTermo), v. 1, p. 195–210. 2010.

ADRIAANSE, N.; DEKKER, H.; COOPS, J. Heats of combustion of normal saturated fatty acids and their methyl esters. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, v. 84, n.3, p. 393–407. 1965.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). VIII Seminário de Avaliação do Mercado de Derivados de Petróleo e Biocombustíveis – Ano-Base 2012. 2013. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?dw=64652>. Acesso em 20 de Setembro de 2013.

AL-ARFAJ, M. A.; LUYBEN, W. L. Design and control of an olefin metathesis reactive distillation column. *Chemical Engineering Science*, v. 57, n. 5, p. 713–733. 2002.

ALFRADIQUE, M. F. Implementação automática de procedimentos para simulação de colunas de destilação convencional e reativa usando computação algébrica. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Dissertação, Rio de Janeiro, RJ. 2003.

ALMEIDA, S. C. A. Viabilidade Técnico-Econômica da Utilização de Biodiesel em Motores Diesel. *Anais COBEM - Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica - 2001*, v. 1. p. 283–287. 2001.

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 7, 2009.

ANDERSON, T. F.; PRAUSNITZ, J. M. Application of the UNIQUAC equation to Calculation of multicomponent phase equilibria. 1. Vapor-Liquid equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 17, p. 552–561. 1978.

ANDREATTA, A. E.; CASÁS, L. M.; HEGEL, P.; BOTTINI, S. B.; BRIGNOLE, E. A. Phase equilibria in ternary mixtures of methyl oleate, glycerol, and methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 5157–5164. 2008.

ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, New York. Fourth Edition. 573 p. 2005.

- BAJPAI, D.; TYAGI, V. K. Biodiesel: source, production, composition, properties and its benefits. *Journal of Oil Science*, v. 55, p. 487-502. 2006.
- BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 9, p. 363–378, 2004.
- BASSO, R. C.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid–liquid equilibrium of pseudoternary systems containing glycerol + ethanol + ethylic biodiesel from crambe oil (*Crambe abyssinica*) at T/K = (298.2, 318.2, 338.2) and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilibria*, v. 333, p. 55–62, 2012.
- BRASIL. Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br>. Acesso em 27 nov. 2009.
- BURKE, K. Perspective on density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 136, 2012.
- CAETANO, T. *Estudo da miscibilidade de etanol com componentes do diesel e biodiesel*. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Campinas, SP. 2003.
- CARNEIRO, S. M. T. P. G.; ROMANO, E.; MARIANOWSKI, T.; OLIVEIRA, J. P.; GARBIM, T. H. S.; ARAÚJO, P. M. Ocorrência de *Alternaria brassicicola* em crambe (*Crambe abyssinica*) no estado do Paraná. *Summa Phytopathologica*, v. 35, n. 2, 2009. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-54052009000200016&script=sci_arttext. Acesso em 14 out. 2013.
- CASTILLO, J.; GROSSMANN, I. E. Computation of phase and chemical equilibria. *Computers & Chemical Engineering*, v. 6, p. 181–184, 1982.
- CHEN, F.;HUSS, R. S.; MALONE, M. F.; DOHERTY, M. F. Simulation of kinetic effects in reactive distillation. *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, p. 2457–2472. 2000.
- CIRINO, J. J. V.; BERTRAN, C. A. Estudo da geometria da uréia por métodos ab initio e simulação computacional de líquidos. *Química Nova*. V. 25, n. 3, p. 358–363. 2002.
- COHEN, A. J., MORI-SÁNCHEZ, P., YANG, W. Challenges for Density Functional Theory. *Chemical Reviews*, v. 112, p. 289–320, 2012.
- CONAB. *Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar – safra 2013/2014, 2013a*. Disponível em http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_08_08_09_39_29_boletim_cana_portugues_-_abril_2013_1o_lev.pdf. Acesso em 10 out. 2013.

- _____. *Acompanhamento da safra brasileira: grãos – safra 2013/2014*, 2013b. Disponível em http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_10_09_17_39_08_boletim_portugues_outubro_2013.pdf. Acesso em 10 out. 2013.
- DANTAS, M. B. *Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento*. Universidade Federal da Paraíba. Tese (Doutorado em Química), João Pessoa, PB. 115p. 2010.
- DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Kinetics of Palm Oil Transesterification in Batch Reactor. *JAACS*, v. 77, p. 1263–1267. 2000.
- DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*, v. 35, p. 4661–4670, 2007.
- DOMALSKI, E. S.; HEARING, E. D. Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 22, p. 805–1173. 1993.
- DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; DE ALMEIDA, J. A.; SCHELLERT, C.; LOHRLEIN, H. P.; KRAUSE, R. An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oils. *Trans. ASAE*, v. 45, p. 525-529. 2002.
- FALLEIRO, R. M. M. *Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de componentes de óleos vegetais através da calorimetria diferencial exploratória*. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Campinas, SP. 2009.
- FENWICK, J. O.; HARROP, D.; HEAD, A. J. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds 46. Enthalpies of formation of ethyl acetate and 1-hexanoic acid. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 10, p. 687–690. 1978.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, p. 1086–1099. 1975.
- FREEDMAN, B.; BAGBY, M. O. Heats of combustion of fatty esters and triglycerides. *JAACS*, v. 66, n. 11, 1601–1605. 1989.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 61, n. 10, p. 1638–1643. 1984.
- GARDIM, R. Produtor quer mais biodiesel no diesel, 2013. Disponível em <http://www.revistacanavieiros.com.br/conteudo/produtor-quer-mais-biodiesel-no-diesel>. Acesso em 17 maio 2013.

Gaussian 03, Revision D.01; Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

GERBER, R. P. *Modelo COSMO-SAC como Ferramenta da Engenharia Química*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química), Porto Alegre, RS. 35p. 2010.

GERBER, R. P.; SOARES, R. P. Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients Using UNIFAC and COSMO-SAC Variants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, v. 49, n. 16, p. 7488–7496. 2010.

GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 2. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 21, p. 118–127. 1982.

GOMES JUNIOR, S. B. *Avaliação técnica e econômica da aplicação de óleo vegetal de crambe como isolante elétrico em comparação com óleo de soja*. Instituto de Engenharia do Paraná (IEP). Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia), Curitiba, PR. 2010.

GRENSEMANN, H.; GMEHLING, J. Performance of a Conductor-Like Screening Model for Real Solvents Model in Comparison to Classical Group Contribution Methods. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 1610–1624. 2005.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 633-636. 2005.

GUERRERO, J. K. R. *Síntese de biodiesel a partir de óleo de mamona empregando etanol subcrítico*. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Campinas, SP. 2011.

- GUTHRIE, J. S. Hydration of carboxamides. Evaluation of the free energy change for addition of water to acetamide and formamide derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, v. 96, p. 3608–3615. 1974.
- HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T. L.; MCCORMICK, R. L. Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock, *Energy Fuels*, v. 15, p. 1207–1212. 2001.
- HARTMAN, L. Methanolysis of triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 33, n. 3: 1956.
- HINE, J.; KLUEPPEL, A. W. Structural effects on rates and equilibriums. XVIII. Thermodynamic stability of ortho esters. *Journal of the American Chemical Society*, v. 96, p. 2924–2929. 1974.
- KLAMT, A.; SCHÜÜMANN, G. COSMO – A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient. *Journal of the Chemical Society – Perkin Transactions 2*, v. 2, p. 799–805. 1993.
- KLAMT, A. Conductor-Like Screening Model for Real Solvents – A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, p. 2224–2235. 1995.
- LANZA, M.; BORGES NETO, W.; BATISTA, E.; POPPI, R. J.; MEIRELLES, J. A. Liquid-liquid equilibrium data for reactional systems of ethanolysis at 298.3 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 53, n. 1, p. 5–15. 2008.
- LEBEDEVA, N. D. Heats of combustion of monocarboxylic acids. *Russ. J. Phys. Chem*, v. 38, p. 1435–1437. 1964.
- LEWARS, E. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Kluwer Academic Publishers, 2003. 471 p.
- LI, X.; LU, G.; GUO, Y.; GUO, Y.; WANG, Y.; ZHANG, Z.; LIU, X. ; WANG, Y. A novel solid superbase of $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel. *Catalysis Communications*, v. 8, p. 1969–1972. 2007.
- LIMA, P. C. R. O biodiesel e a inclusão social. Brasília, DF. 31p. 2004. Disponível em: http://www2.camara.gov.br/publicacoes/estnottec/tema16/pdf/2004_676_Estudo.pdf. Acesso em: 25/11/2009.
- LIN, S. T.; SANDLER, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 5, p. 899–913. 2002.

- LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catalysis Communications*, v. 8, p. 1107–1111. 2007.
- LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, v. 87, p. 216–221. 2008.
- LUKIC, I.; KESIC, Z.; MAKSIMOVIC, S.; ZDUJIC, M.; LIU, H.; KRSTIC, J.; SKALA, D. Kinetics of sunflower and used vegetable oil methanolysis catalyzed by CaO ZnO. *Fuel*, v. 113, p. 367–378, 2013.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1–15. 1999.
- MACEDO, E. A.; WEIDLICH, U.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 3. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 22, p. 676–678. 1983.
- MACHADO, A. B. *Caracterização de sistemas envolvidos nos processos de purificação de biodiesel*. Universidade Estadual de Campinas. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Campinas, SP. 2010.
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 20, n. 2, p. 331–339. 1981.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.11, p.1300–1311. 2007.
- MATHIAS, P. M.; LIN, S. T.; SONG, Y.; CHEN, C. C.; SANDLER, S. I. Phase-Equilibrium Predictions for Hydrogen-Bonding Systems from a New Expression for COSMO Solvation Models. *AIChE Annual Meeting*, p. 1–27. 2002.
- MC DONALD, C. M.; FLOUDAS, C. A. Decomposition based and branch and bound global optimization approaches for the phase equilibrium problem. *Journal of Global Optimization*, v. 5, p. 205–251, 1994.
- MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248–268. 2006.
- MIRANDA, J. C. C. *Criação do banco de dados, simulação e análise energética do processo de produção do biodiesel de soja, mamona e pinhão manso*. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Campinas, SP. 2011.

- MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos*. São Paulo: Varela. 153 p. 1998.
- MU, T.; RAREY, J.; GMEHLING, J. Performance of COSMO-RS with Sigma Profiles from Different Model Chemistries. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, n. 20, p. 6612–6629. 2007.
- MULLINS, E.; OLDLAND, R.; LIU Y. A.; WANG, S.; SANDLER, S. I.; CHEN, C.-C.; ZWOLAK, M.; SEAVEY, K. C. Sigma-Profile Database for Using COSMO-based Thermodynamic Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 3973–3999. 2006.
- MULLINS, E.; LIU, Y. A.; GHADERI, A.; FAST, S. D. Sigma Profile Database for Predicting Solid Solubility in Pure and Mixed Solvent Mixtures for Organic Pharmacological with COSMO-based Thermodynamic Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, p. 1707–1725. 2008.
- MURUGESAN, A., UMARANI, C., SUBRAMANIAN, R., NEDUNCHEZHIAN, N. Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 13, n. 3, p. 653–662. 2009.
- NAG, A.; BHATTACHARYA, S; DE, K. B. New utilization of vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 72, n. 12, p. 1591–1593, 1995.
- NASCIMENTO, Y. C. *Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Álcool + Éster encontrados no Processamento do Biodiesel*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Monografia (Mestrado em Engenharia Química), Natal, RN. 2005.
- NEGI, D. S.; SOKOTKA, F; KIMMEL, T.; WOZNY, G.; SCHOMACKER, R. Liquid-liquid phase equilibrium in glycerol-methanol-methyl oleate and glycerol-monoolein-methyl oleate ternary systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 3693–3696. 2006.
- NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetic of transesterification of soybean oil. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 74, n. 11, p. 1457–1463. 1997.
- O'CONNELL J. P.; HAILE J. M. *Thermodynamics – Fundamentals for Applications*. Cambridge University Press, 674 p. 2005.
- OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V. Enzymatic Alcoholysis of Palm Kernel Oil in n-hexane and in SCCO₂. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 19, p. 141–148. 2001.

- ORDOÑEZ, R., ROSA, B., BARBOSA, F. Petrobras: Brasil voltará a ser autossuficiente em petróleo em 2020. 2013. Disponível em: <http://oglobo.globo.com/economia/petrobras-brasil-voltara-ser-autossuficiente-em-petroleo-em-2020-8149219>. Acesso em 20 de Setembro de 2013.
- OSMONT, A., CATOIRE, L., GÖKALP, I. Thermochemistry of Methyl and Ethyl Esters from Vegetable Oils. *Int. J. Chem. Kinet.*, v. 39, p. 481–491. 2007.
- PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza, CE, 2003. Disponível em: <http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>. Acesso em 17 maio 2013.
- PENA, M. V.; AZEVEDO, F. F. M.; ARAUJO, M. E. Cálculo do Equilíbrio de Fases de Constituintes da Transesterificação Enzimática de Óleos Vegetais em Dióxido de Carbono Pressurizado. *Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, v. II, p. 235–240. 2006.
- PETROBRAS. A revolução do biodiesel. *Revista Petrobras*, v. 119, n. 12, p. 10–15. 2006.
- PIGHINELLI, A. L. M. T. *Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catalise básica*. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Campinas, SP. 2007.
- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 6b, p. 1313–1330. 2005.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*, Second Edition, Prentice-Hall PTR. 1986.
- RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, v. 84, p. 335–340. 2005.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 14, p. 135–144. 1968.
- ROCHA, E. G. A. *Estudo do equilíbrio líquido-líquido nos sistemas ternários biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerina e biodiesel de óleo de palma + etanol + água*. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Campinas, SP. 2012.
- ROSSI, C. C. R. S. *Aplicação de Modelos de Programação Inteira para o Cálculo Simultâneo do Equilíbrio Químico e de Fases*. Universidade Estadual de Maringá. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Maringá, PR. 2006.

- ROSSI, C. C. R. S.; BEREZUK, M. E.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Simultaneous calculation of chemical and phase equilibria using convexity analysis. *Computers & Chemical Engineering*, v. 35, p. 1226–1237. 2010.
- ROSSI, C. C. R. S.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Gibbs free energy minimization for calculation of chemical and phase equilibrium using linear programming. *Fluid Phase Equilibria*, v. 278, p. 117–128. 2010.
- SANDLER, S. I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*, John Wiley & Sons Inc., New York. 1999.
- SANTANA, G. C. S. *Simulação e análise de custos na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais*. Universidade Estadual de Campinas. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Campinas, SP. 2008.
- SANTANDER, C. M. G. *Modelagem e simulação de uma planta de destilação reativa para a produção de biodiesel*. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Campinas, SP. 2010.
- SATYANARAYANA, M.; MURALEEDHARAN, C. A comparative study of vegetable oil methyl esters (biodiesels). *Energy*, v. 36, n. 4, p. 2129–2137, 2011.
- SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, v. 4, n. 4, p. 227–242, 1993.
- SHU, Q.; YANG, B.; YUEN, H.; QING, S.; ZHU, G. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺. *Catalysis Communications*, v. 8, p. 2159–2165. 2007.
- SILVA, C. A. S. *Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido em diferentes sistemas durante a produção de biodiesel*. Universidade Estadual de Campinas. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Campinas, SP, 2011.
- SILVA C. L. M. *Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol*. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação (Mestrado em Química), Campinas, SP. 2005.
- SILVA, L. Y. A. *Determinação experimental de dados de pressão de vapor e de equilíbrio líquido-vapor de componentes do biodiesel através da calorimetria exploratória diferencial*. Universidade Estadual de Campinas. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Campinas, SP. 2010.
- SILVA N. L. *Otimização das variáveis de processo da transesterificação (etanólise) do óleo de mamona: produção de biodiesel*. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Campinas, SP. 2006.

- SIVAPRAKASAM, S.; SARAVANAN, C. G. Optimization of the transesterification process for biodiesel production and use of biodiesel in a compression ignition engine. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 2998–3003. 2007.
- SKJOLD-JORGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 18, p. 714–722. 1979.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, RJ. 2000.
- SONNTAG, N. O. V. *Reactions of fats and fatty acids*. Bailey's industrial oil and fat products, v. 1, 4th edition, edited. Swern, D., New York : J. Wiley & Sons, 99 p. 1979.
- SOUJANYA, J.; SATYAVATHI, B.; VITTAL PRASAD, T. E. Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 4, p. 621–624. 2010.
- SOUZA, A. T. *Aplicação de Métodos de Otimização para o Cálculo do Equilíbrio Termodinâmico*. Universidade Estadual de Campinas. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Campinas, SP, 2004.
- SRIVASTAVA, A., PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, v. 4, p. 111–133. 2000.
- STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; LAZIC, M. L.; VELJKOVIC, V. B.; SKALA, D. U. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 1131 – 1140, 2008.
- SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 257, p. 213–223. 2004.
- SWAIN, H. A.; SILBERT, L. S.; MILLER, J. G. The Heats of Combustion of Aliphatic Long Chain Peroxyacids, t-Butyl Peroxyesters, and Related Acids and Esters. *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, p. 2562–2566. 1964.
- TAPANES, N. C. O.; ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, J. W. M.; ANTUNES, O. A. C. Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel*, v. 87, p. 2286–2295. 2008.
- TASHTOUSH, G., AL-WIDYAN, M. I., AL-SHYOUKH, AL. O. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water cooled furnace. *Applied Thermal Engineering*, v. 23, n. 3, p. 285 – 293, 2003.

- TIEGS, D.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. revision and extension 4. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 26, p. 159–161. 1987.
- ULLMAN, T. L.; ROBERT, L. M.; DANIEL, A. M. Effects of fuel aromatics, cetane number and cetane improver on emissions from a 1991 prototype heavy duty diesel engine, Society of Automotive Engineers, 18p. 1990.
- USDA (United States Department of Agriculture). Documento eletrônico. Disponível em: <http://www.usda.gov>. Acesso em setembro de 2014.
- VEREVKIN, S. P. Measurement and Prediction of the Monocarboxylic Acids Thermochemical Properties. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 45, p. 953–960. 2000.
- VIANI, R.; BRAZ-FILHO, R. Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. *Química Nova*, v. 19, p. 400-407. 1996.
- VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.; ESTEBAN, A. Kinetic of sunflower oil methanolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 5447–5454. 2005.
- _____. Kinetics of Brassica carinata oil methanololysis. *Energy Fuel*, v. 20, n. 4, p. 1722–1726. 2006.
- VOLL, F. A. P.; SILVA, C.; ROSSI, C. C. R. S.; GUIRARDELLO, R.; CASTILHOS, F.; OLIVEIRA, J. V.; CARDOZO-FILHO, L. Thermodynamic analysis of fatty acid esterification for fatty acid alkyl esters production. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 781–788. 2011.
- WANG, S.; LIN, S.; WATANASIRI, S.; CHEN, C. Use of GAMESS/COSMO program in support of COSMO-SAC model applications in phase equilibrium prediction calculations. *Fluid Phase Equilibria*, v. 276, p. 37–45. 2009.
- WHITE, W. B.; JOHNSON, S. M.; DANTZIG, G. B. Chemical equilibrium in complex mixtures. *Journal of Chemical Physics*, v. 28, p. 751–766, 1958.
- WIBERG, K. B.; CROCKER, L. S.; MORGAN, K. M. Thermochemical studies of carbonyl compounds. 5. Enthalpies of reduction of carbonyl groups. *Journal of the American Chemical Society*, v. 113, p. 3447–3450. 1991.
- WIBERG, K. B.; WALDRON, R., F. Lactones. 2. Enthalpies of hydrolysis, reduction, and formation of the C4-C13 monocyclic lactones. Strain energies and conformations. *Journal of the American Chemical Society*, v. 113, p. 7697–7705. 1991.

- WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, p. 127–130. 1964.
- XIE, W.; HUANG, X.; LI, H. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 936–939. 2007.
- YANCY-CABALLERO, D. M. *Método da minimização da energia de Gibbs para a modelagem do equilíbrio químico e de fases no processo reacional do biodiesel*. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Campinas, SP. 2012.
- YANCY-CABALLERO, D. M.; GUIRARDELLO, R. Thermodynamic simulation of transesterification reaction by Gibbs energy minimization. *Fluid Phase Equilibria*, v. 341, p. 12–22. 2013.
- YANG, Z.; XIE, W. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. *Fuel Processing Technology*, v. 88, p. 631–638. 2007.
- YANG, L. XU, X.; PENG, C.; LIU, H.; HU, Y. Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium for Polymer Solutions Based on the COSMO-SAC Model. *AIChE Journal*, v. 56, p. 2687–2698. 2010.

APÊNDICE A

Otimização da estrutura das moléculas

A.1. Água

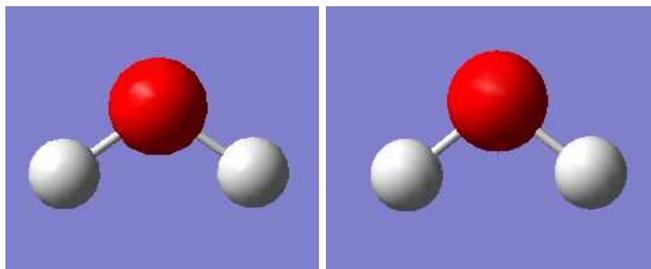


Figura 33. Estrutura mais estável da molécula de água. Esquerda: molécula antes da otimização; Direita: molécula depois da otimização. Energia = -76,41973662 a.u. Tempo de processamento: 1 minuto e 15 segundos

A.2. Metanol

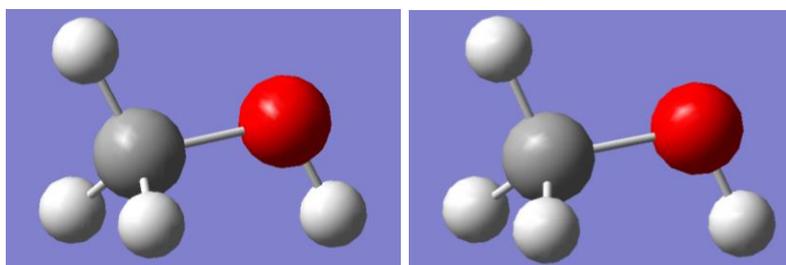


Figura 34. Estrutura mais estável da molécula de metanol. Esquerda: molécula antes da otimização; Direita: molécula depois da otimização. Energia = -115,72396351 a.u. Tempo de processamento: 33 segundos

A.3. Glicerol

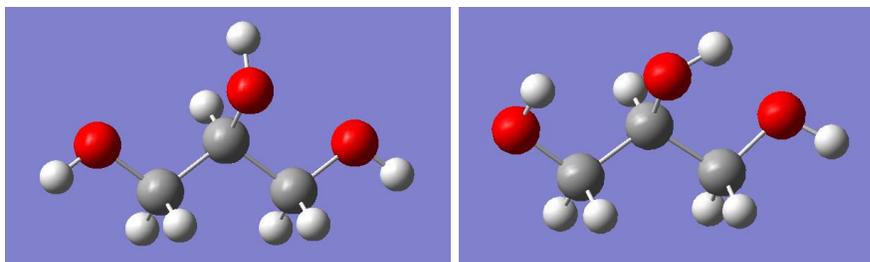


Figura 35. Estrutura mais estável da molécula de glicerol. Esquerda: molécula antes da otimização; Direita: molécula depois da otimização. Energia = -344,79023117 a.u. Tempo de processamento: 3 horas 44 minutos e 17 segundos

A.4. Ácido dodecanóico

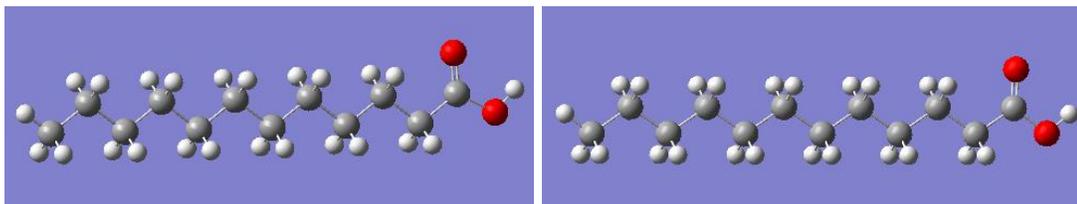


Figura 36. Estrutura mais estável da molécula de ácido dodecanóico. Esquerda: molécula antes da otimização; Direita: molécula depois da otimização. Energia = - 622,25778899 a.u. Tempo de processamento: 1 hora 23 minutos e 26 segundos

A.5. Ácido palmítico

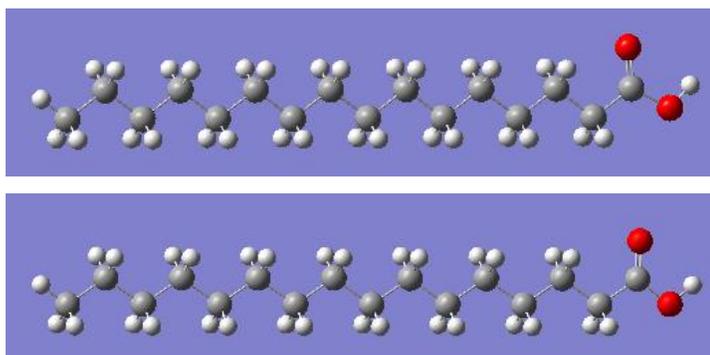


Figura 37. Estrutura mais estável da molécula de ácido palmítico. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = - 779,52384935 a.u. Tempo de processamento: 1 hora 42 minutos e 24 segundos

A.6. Ácido linolênico

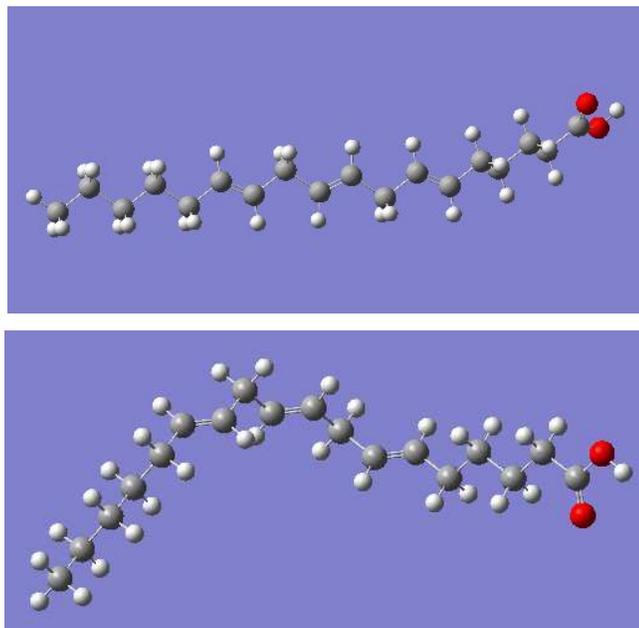


Figura 38. Estrutura mais estável da molécula de ácido linolênico. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = - 854,45566033 a.u. Tempo de processamento: 7 horas 20 minutos e 0 segundos

A.7. Ácido linoleico

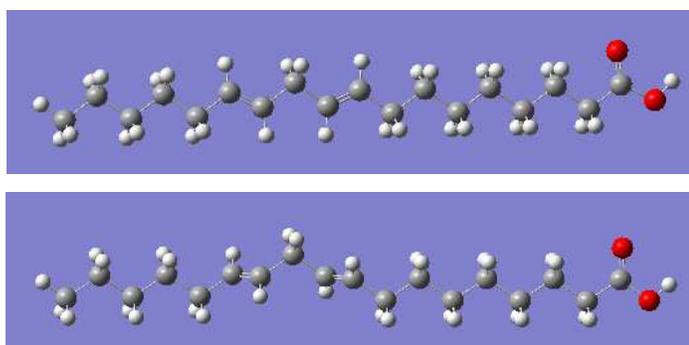


Figura 39. Estrutura mais estável da molécula de ácido linoleico. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = - 855,68942945 a.u. Tempo de processamento: 17 horas 10 minutos e 6 segundos

A.8. Ácido oleico

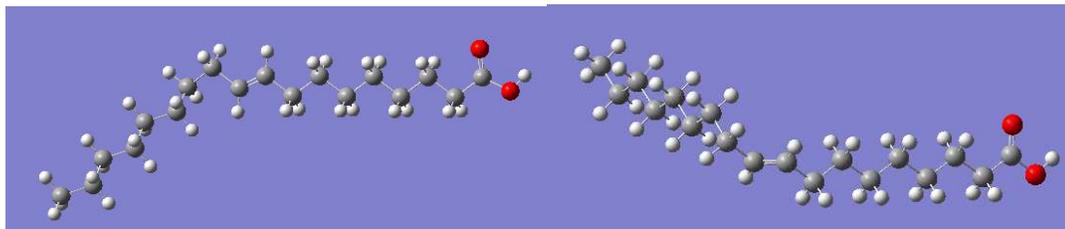


Figura 40. Estrutura mais estável da molécula de ácido oleico. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = -856,92189796 a.u. Tempo de processamento: 1 dia 12 horas 14 minutos e 29 segundos

A.9. Ácido esteárico

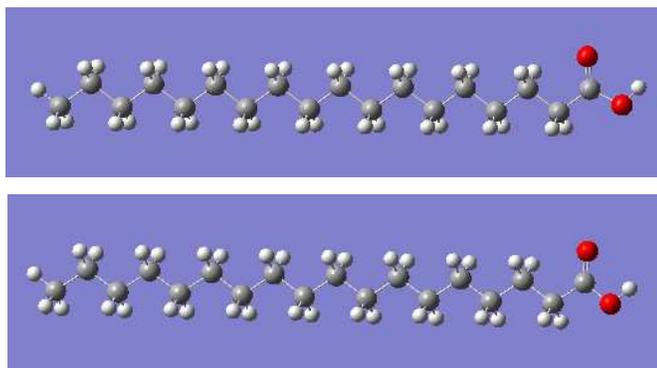


Figura 41. Estrutura mais estável da molécula de ácido esteárico. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = -858,15687947 a.u. Tempo de processamento: 2 horas 38 minutos e 56 segundos

A.10. Oleato de metila

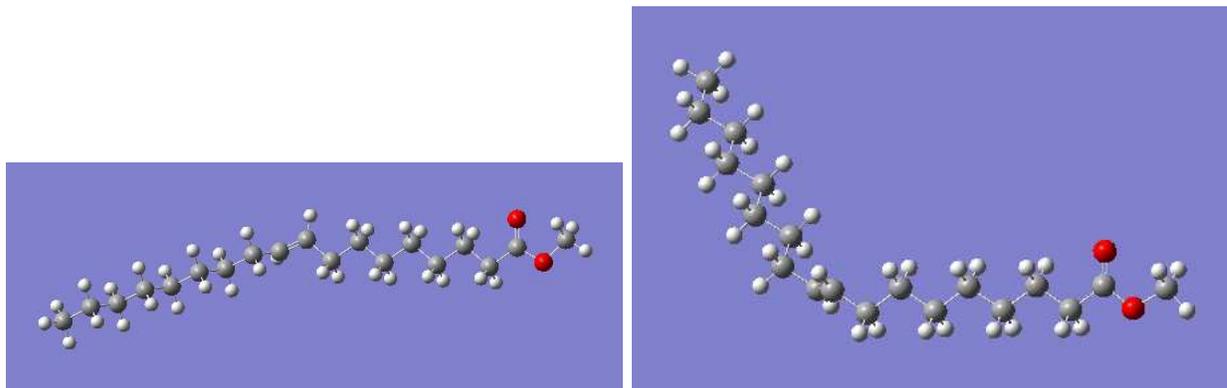


Figura 42. Estrutura mais estável da molécula de oleato de metila. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = -896,22835974 a.u. Tempo de processamento: 11 horas 18 minutos e 18 segundos

A.11. Monooleína

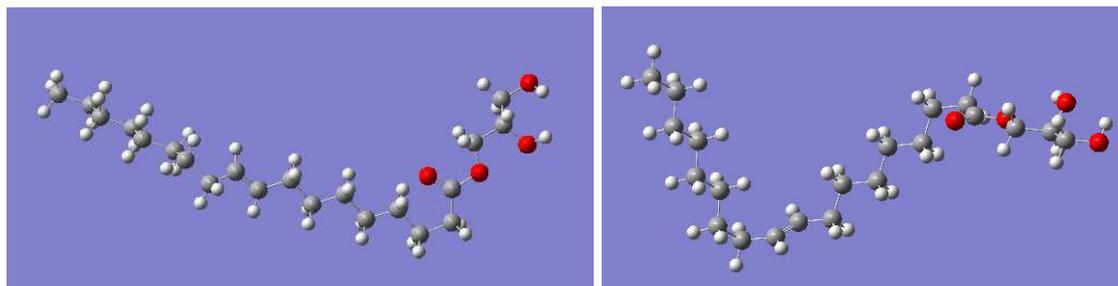


Figura 43. Estrutura mais estável da molécula de monooleína. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = -1125,29086687 a.u. Tempo de processamento: 8 horas 10 minutos e 28 segundos

A.12. Dioleína

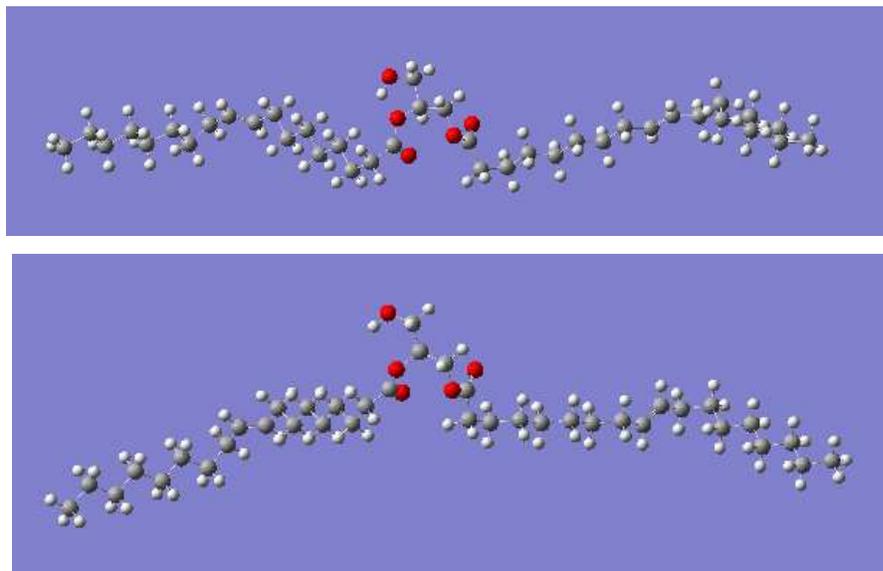


Figura 44. Estrutura mais estável da molécula de dioleína. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = -1905,78782498 a.u. Tempo de processamento: 1 dia 8 horas 3 minutos e 13 segundos

A.13. Trioleína

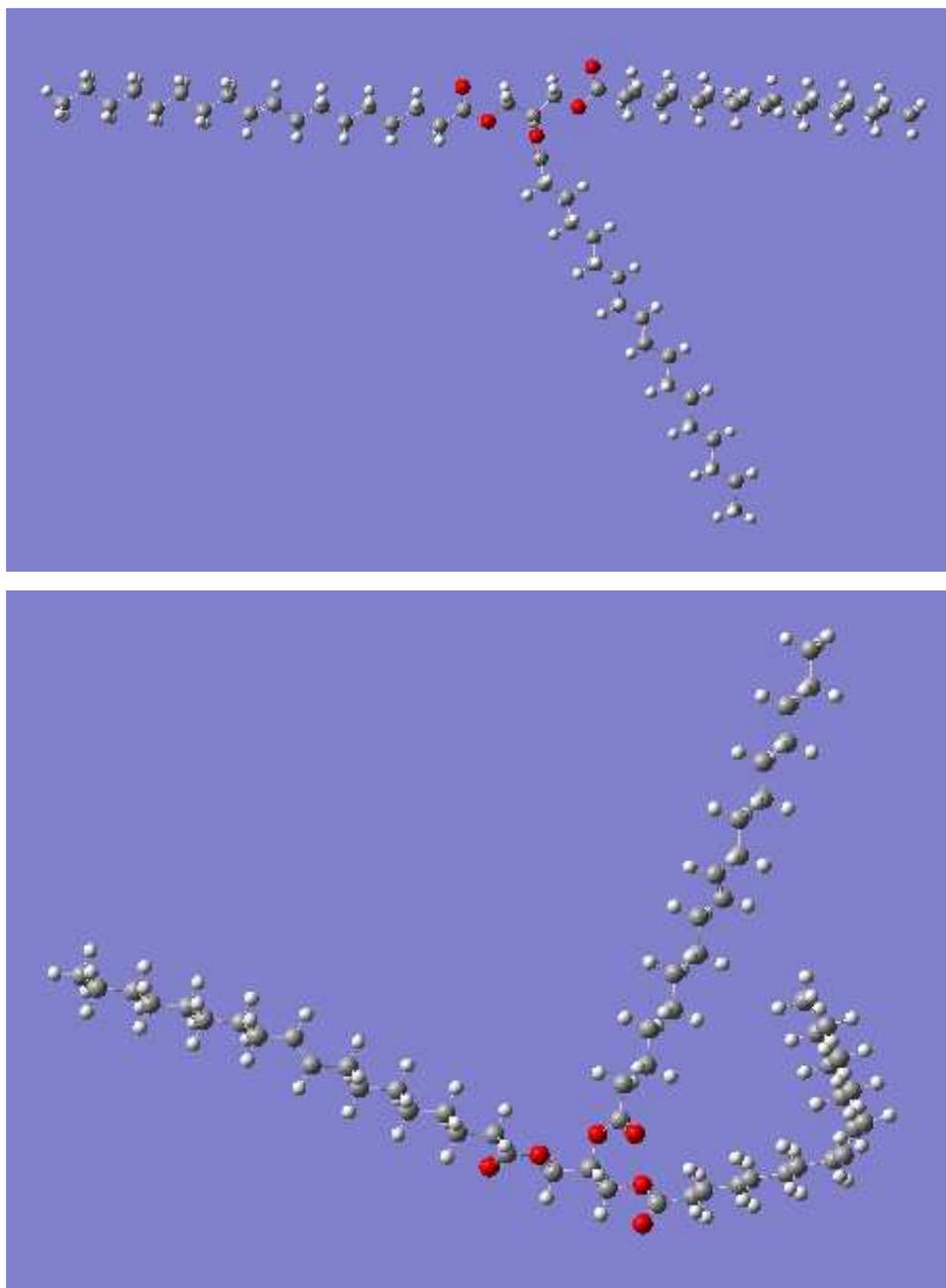


Figura 45. Estrutura mais estável da molécula de trioleína. Acima: molécula antes da otimização; Abaixo: molécula depois da otimização. Energia = -2686,28800018 a.u. Tempo de processamento: 6 dias 8 horas 44 minutos e 9 segundos

APÊNDICE B

Regressão polinomial da capacidade calorífica

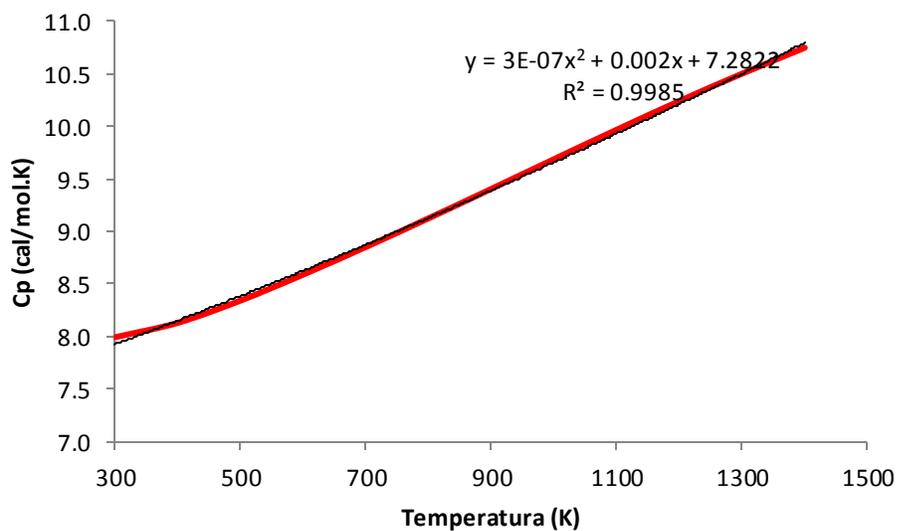


Figura 46. Capacidade calorífica da água e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K

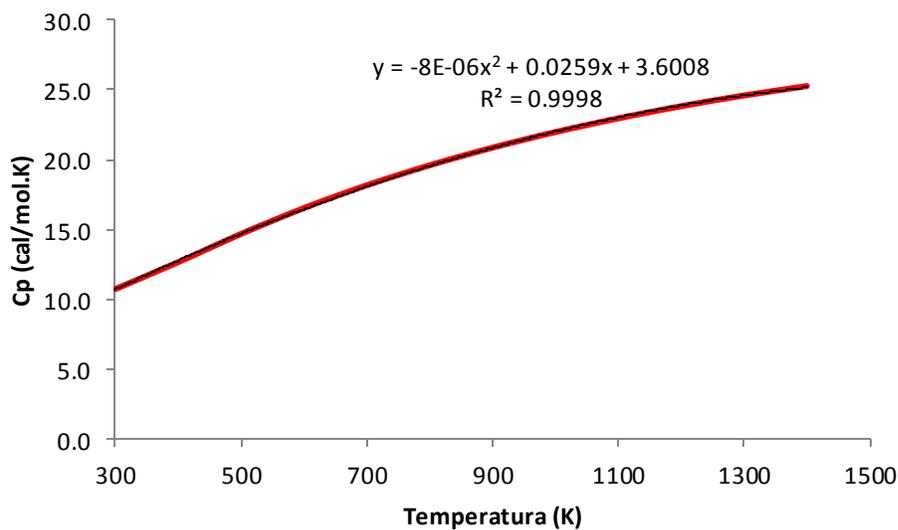


Figura 47. Capacidade calorífica do metanol e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K

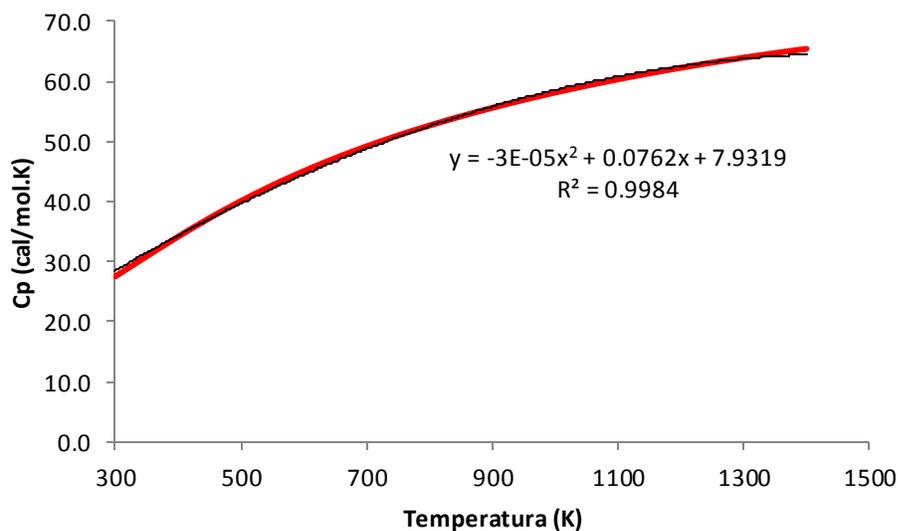


Figura 48. Capacidade calorífica do glicerol e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K

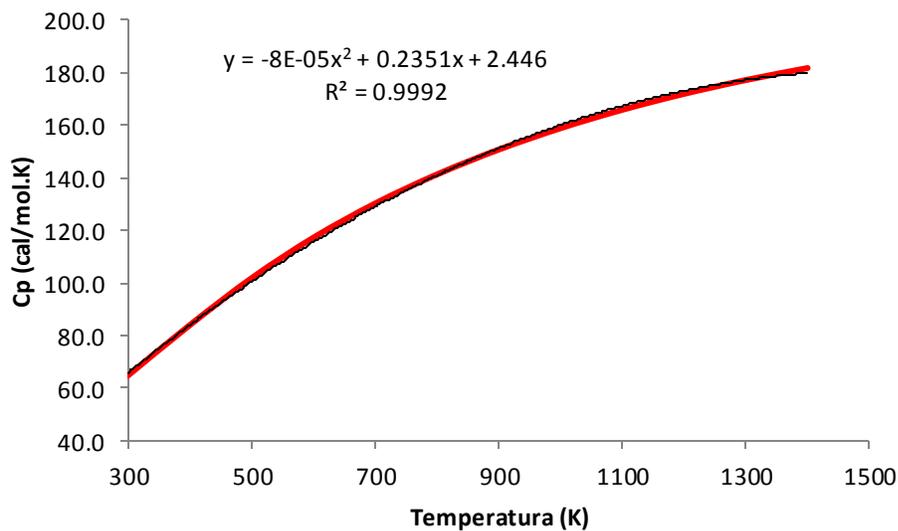


Figura 49. Capacidade calorífica do ácido dodecanóico e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K

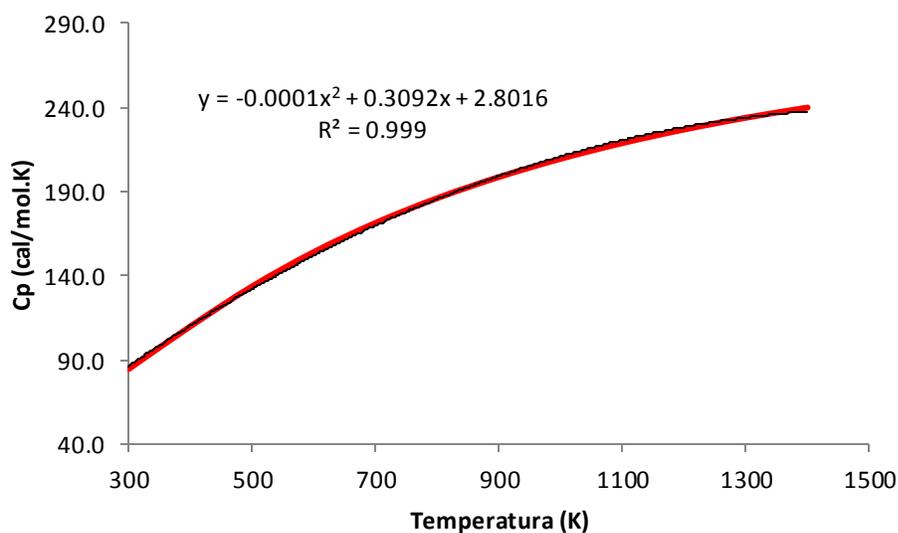


Figura 50. Capacidade calorífica do ácido palmítico e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K

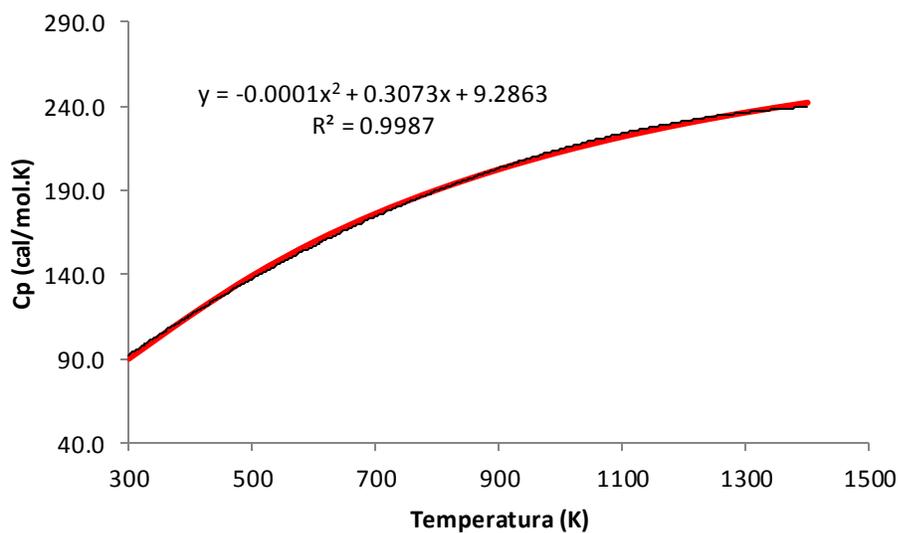


Figura 51. Capacidade calorífica do ácido linolênico e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K

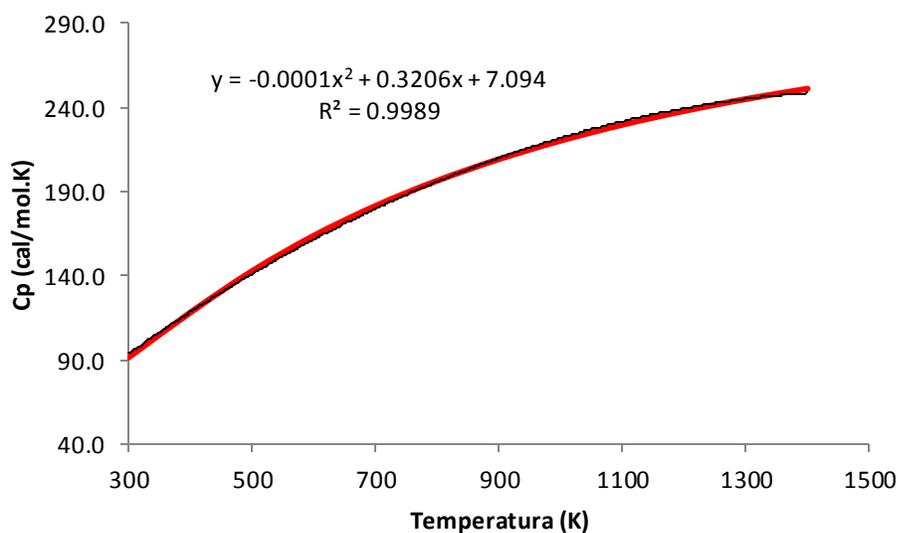


Figura 52. Capacidade calorífica do ácido linoleico e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K

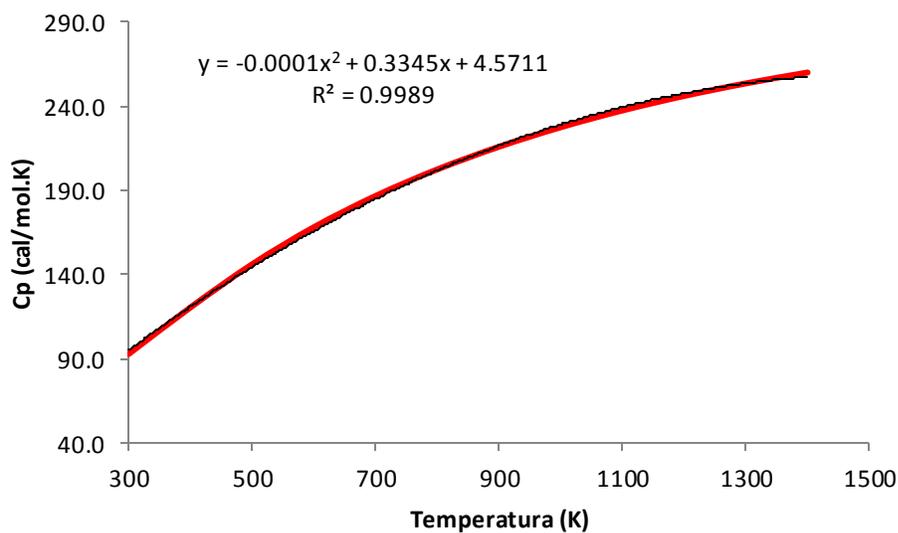


Figura 53. Capacidade calorífica do ácido oleico e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K

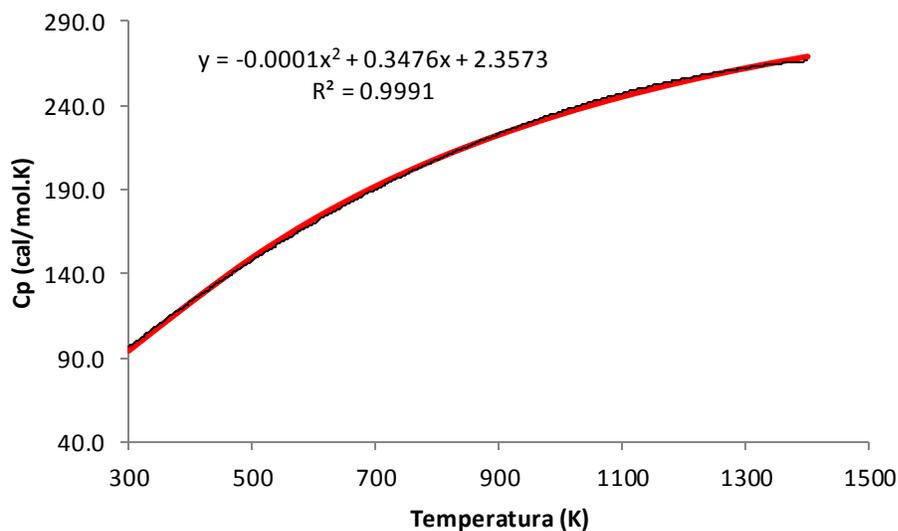


Figura 54. Capacidade calorífica do ácido esteárico e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K

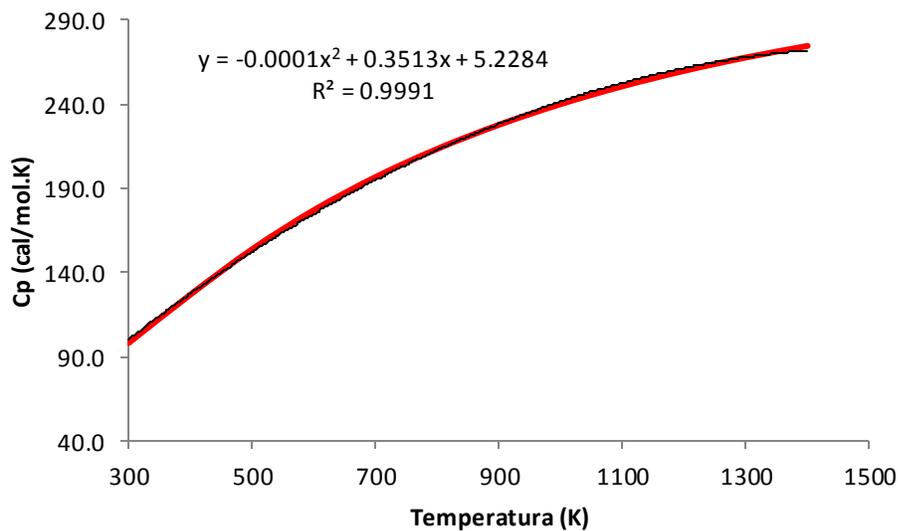


Figura 55. Capacidade calorífica do oleato de metila e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K

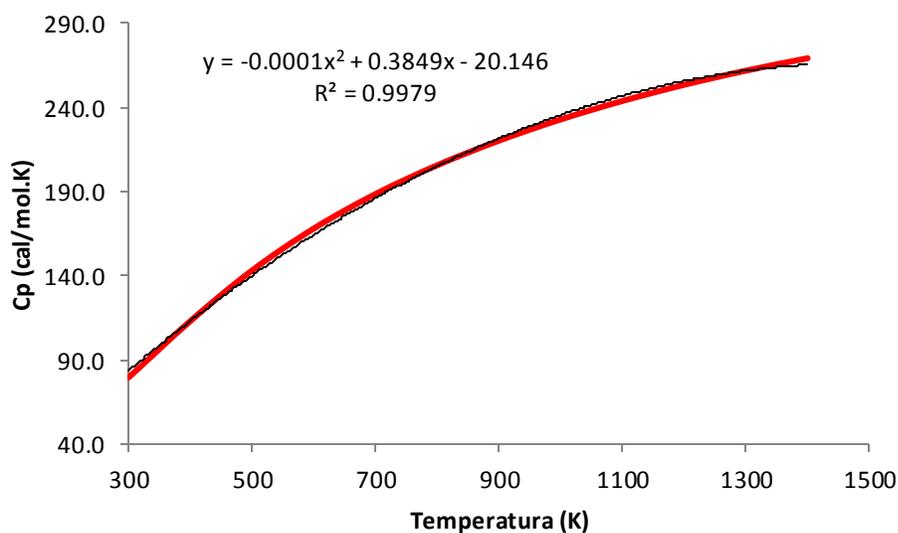


Figura 56. Capacidade calorífica da monoleína e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K

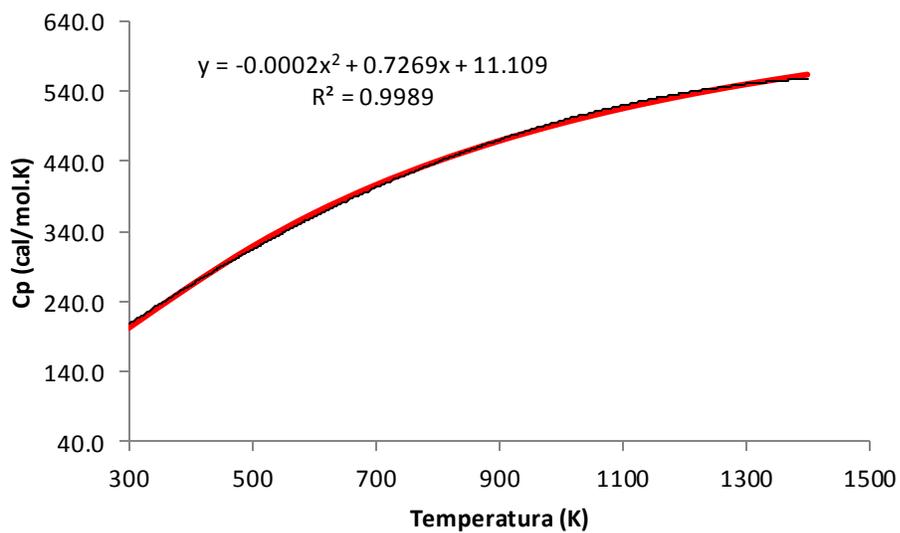


Figura 57. Capacidade calorífica da dioleína e sua respectiva regressão polinomial para a faixa de temperatura de 300 a 1400 K

APÊNDICE C

Arquivo de entrada do GAMS

\$ offlisting

OPTION NLP =CONOPT;

OPTION DECIMALS = 6 ;

Sets

i componentes

/glicerol

metanol/ ;

Alias(i,ii) ;

Set

m segmentos de carga (COSMO-SAC)

/1*51/ ;

Set

K2 parâmetros do CP

/CPa

CPb

CPc

CPd/ ;

Alias(m,nn) ;

*****DADOS INICIAIS*****

Scalar T temperatura em Kelvin /312.0/ ;

Scalar T0 temperatura de referencia em K /298.15/ ;

Scalar RR contante universal dos gases em cal/mol.K /1.9872/ ;

Scalar P pressão (atm) /0.3160/ ;

Parameter

Psat(i) pressão de saturação do componente i na temperatura T (em atm)

/glicerol 0.00000109

metanol 0.33063067/ ;

Parameter

mol0(i) valor inicial do número de mols

/glicerol 1.0

metanol 11.0/ ;

Scalar delt valor pequeno para não dar erro no log /1.0E-10/ ;

*****PARÂMETROS COSMO-SAC*****

Parameter

A(i) área da superfície de cavidade total do componente i (Angstrom ao quadrado)

--> dada no arquivo de saída do MOPAC

/glicerol 125.16

metanol 65.97/ ;

Parameter

V(i) volume total de cavidade do componente i (Angstrom ao cubo) --> dado no arquivo de saída do MOPAC

/glicerol 112.69

metanol 47.30/ ;

Scalar erre parâmetro do modelo COSMO-SAC /66.69/ ;

Scalar que parâmetro do modelo COSMO-SAC /79.53/ ;

Parameter

$r(i)$ volume molecular normalizado para o componente i (COSMO-SAC) ;

$$r(i) = V(i)/\text{erre} ;$$

Parameter

$q(i)$ área de superfície para o componente i (COSMO-SAC) ;

$$q(i) = A(i)/\text{que} ;$$

Scalar a_{eff} área de segmento de superfície padrão (Angstrom ao quadrado) /7.5/ ;

Parameter

$\text{ene}(i)$ número de segmentos na superfície de uma molécula i ;

$$\text{ene}(i) = A(i)/a_{\text{eff}} ;$$

Parameter

$\text{ele}(i)$ parâmetro do COSMO-SAC ;

$$\text{ele}(i) = 5 * ((r(i) - q(i)) - (r(i) - 1)) ;$$

Parameter

$\sigma(m)$ valor das densidades de carga do COSMO-SAC

/1	-0.025
2	-0.024
3	-0.023
4	-0.022
5	-0.021
6	-0.020
7	-0.019
8	-0.018
9	-0.017

10	-0.016
11	-0.015
12	-0.014
13	-0.013
14	-0.012
15	-0.011
16	-0.010
17	-0.009
18	-0.008
19	-0.007
20	-0.006
21	-0.005
22	-0.004
23	-0.003
24	-0.002
25	-0.001
26	0.000
27	0.001
28	0.002
29	0.003
30	0.004
31	0.005
32	0.006
33	0.007
34	0.008
35	0.009
36	0.010
37	0.011
38	0.012
39	0.013
40	0.014

41 0.015
 42 0.016
 43 0.017
 44 0.018
 45 0.019
 46 0.020
 47 0.021
 48 0.022
 49 0.023
 50 0.024
 51 0.025/ ;

Table

PerfxA(i,m) perfil sigma do componente i vezes a área (COSMO-SAC)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
20	21			22			23			24			25			26			
27	28			29			30			31			32			33			
34	35			36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49		
50	51																		
glicerol	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.255171074842267		2.64694476325906			4.87434050325905			11.0651146222801			12.4222772509071		8.38779984230811		9.24280145784296		15.8896614984487
		13.5584333438891		9.69214743915699			13.4748839522341			10.1340677983464			6.30100161990926		3.81174865620658		1.69606978824856		1.47694438886166
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
metanol	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0				1.57761531264879			2.17623408414647			4.44381602213896						
		9.15184726412792		15.1599406888893			6.28428390998094			2.69456558698481			4.26901410354977		4.76204211546302		3.38903375220540		1.77617710232593
		1.34905215575787		3.05148031616577			3.10694415348890			1.86724175227377									

0.908214679852371 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
0.0 ;

Parameter

Perf(i,m) perfil sigma do componente i (COSMO-SAC) ;

Perf(i,m) = PerfxA(i,m)/A(i) ;

Scalar alfa constante COSMO-SAC em (kcal. A a 4)\(mol. e ao quadrado) /9034.97/ ;

Scalar c_hb constante COSMO-SAC em (kcal. A a 4)\(mol. e ao quadrado) /85580.0/ ;

Scalar sigma_hb sigma de corte em eV ao quadrado /0.0084/ ;

Parameter

DWkcal(m,nn) energia de troca COSMO-SAC em kcal/mol ;

DWkcal(m,nn) =

(alfa/2)*sqr(sigma(m)+sigma(nn))+c_hb*(max(0,(max(sigma(m),sigma(nn))-
sigma_hb)))*(min(0,(min(sigma(m),sigma(nn))+sigma_hb))) ;

Parameter

DW(m,nn) energia de troca em cal/mol ;

DW(m,nn) = DWkcal(m,nn)*1000 ;

Parameter

DW_RT(m,nn) DW dividido por R*T ;

DW_RT(m,nn) = DW(m,nn)/(RR*T) ;

Parameter

expDW_RT(m,nn) exponencial de DW_RT ;

expDW_RT(m,nn) = exp(-DW_RT(m,nn)) ;

*****ENERGIA DE GIBBS*****

Parameter

HFkcal(i) entalpia de formação em kcal/mol

/glicerol -132.1

metanol -47.0/ ;

Parameter

HF(i) em cal/mol ;

HF(i) = HFkcal(i)*1000 ;

Parameter

S(i) entropia em cal/(mol.K) na T0

/glicerol 82.030

metanol 56.774/ ;

Parameter

GF(i) energia de Gibbs de formação em cal/mol ;

GF(i) = HF(i) - T0*S(i) ;

Table

CP(i,K2) parâmetros da equação do CP

	CPa	CPb	CPc	CPd
glicerol	0.0	-0.0026	0.6139	27.8890
metanol	0.0	-0.0752	2.2923	8.4861 ;

Parameter

termoCP(i) termo da eq de G0(i) referente a capacidade calorifica Cp em cal/mol ;

termoCP(i) = $-(CP(i,'CPb')/6)*(T^*T^*T-3*T^*T0^*T0+2*T0^*T0^*T0)-(CP(i,'CPc')/2)*(T-T0)*(T-T0)-(CP(i,'CPd'))*(T*\log(T/T0)+T0-T)$;

Parameter

$G_0(i)$ energia de Gibbs na temperatura de referência em cal/mol ;

$$G_0(i) = G^F(i) \cdot (T/T_0) + H^F(i) \cdot (1 - (T/T_0)) + \text{termoCp}(i) ;$$

*****VARIÁVEIS E EQUAÇÕES*****

Variables

mol(i)	número de mols da fase líquida (mol)
molG(i)	número de mols da fase vapor (mol)
molT	número total de mols da fase líquida (mol)
molGT	número total de mols da fase vapor (mol)
x1(i)	fração molar do componente i na fase líquida
y1(i)	fração molar do componente i na fase vapor
fi(i)	fração do volume (COSMO-SAC)
teta(i)	fração da área de superfície (COSMO-SAC)
PerfSol(m)	perfil sigma da solução (COSMO-SAC)
lnmSG(i)	ln do coeficiente de atividade SG
GAMAs(m)	coeficiente de atividade do segmento de superfície em solução
GAMA(i,m)	coeficiente de atividade do segmento de superfície no líquido puro i
lnmRES(i)	ln do coeficiente de atividade - termo residual
lnm(i)	ln do coeficiente de atividade
G	energia de Gibbs do sistema em cal/mol

Positive variables

mol(i), molG(i), molT, molGT, x1(i), y1(i), GAMAs(m), GAMA(i,m);

Equations

eq_mol	quantidade total de mols da fase líquida
eq_molG	quantidade total de mols da fase vapor
eq_x1(i)	equação mols totais fase líquida
eq_y1(i)	equação mols totais fase vapor
eq_mol0(i)	quantidade total de mols de cada componente

restr1(i) soma de xi
 restr2(i) soma de yi
 teta_COSMO fração da área de superfície de i (COSMO-SAC)
 fi_COSMO fração do volume de i (COSMO-SAC)
 eq_PerfSol(m) equação do perfil sigma da solução (COSMO-SAC)
 eq_IngmSG(i) coeficiente de atividade Staverman-Guggenheim
 eq_GAMAs(m) coeficiente de atividade do segmento de superfície em solução
 eq_GAMA(i,m) coeficiente de atividade do segmento de superfície no líquido

puro i

eq_IngmRES(i) ln do coeficiente de atividade - termo residual
 eq_Ingm(i) ln do coeficiente de atividade
 eq_G energia de Gibbs ;

$$\text{eq_mol.. molT} = \sum(i, \text{mol}(i)) ;$$

$$\text{eq_molG.. molGT} = \sum(i, \text{molG}(i)) ;$$

$$\text{eq_x1}(i).. x1(i) * \text{molT} = \text{mol}(i) ;$$

$$\text{eq_y1}(i).. y1(i) * \text{molGT} = \text{molG}(i) ;$$

$$\text{eq_mol0}(i).. \text{mol0}(i) = \text{mol}(i) + \text{molG}(i) ;$$

$$\text{restr1}(i).. \sum(ii, x1(ii)) = 1.0 ;$$

$$\text{restr2}(i).. \sum(ii, y1(ii)) = 1.0 ;$$

$$\text{teta_COSMO}(i).. \text{teta}(i) = x1(i) * q(i) / (\sum(ii, x1(ii) * q(ii)) + \text{delt}) ;$$

$$\text{fi_COSMO}(i).. \text{fi}(i) = x1(i) * r(i) / (\sum(ii, x1(ii) * r(ii)) + \text{delt}) ;$$

$$\text{eq_PerfSol}(m).. \text{PerfSol}(m) = e = \left(\frac{\sum(i, (x1(i) * A(i) * \text{Perf}(i, m)))}{\sum(i, (x1(i) * A(i)))} \right) ;$$

$$\begin{aligned} \text{eq_IngmSG}(i).. \text{IngmSG}(i) = e = \\ \log\left(\frac{f(i)}{x1(i) + \text{delt}}\right) + \text{delt} + 5 * q(i) * \log\left(\frac{\text{teta}(i)}{f(i) + \text{delt}}\right) + \text{delt} + \text{ele}(i) - \\ \left(\frac{f(i)}{x1(i) + \text{delt}}\right) * \left(\sum(ii, x1(ii) * \text{ele}(ii))\right) ; \end{aligned}$$

$$\text{eq_GAMAs}(m).. \text{GAMAs}(m) * \left(\sum(nn, (\text{PerfSol}(nn) * \text{GAMAs}(nn) * \exp(\text{DW_RT}(m, nn))))\right) = e = 1 ;$$

$$\text{eq_GAMA}(i, m).. \text{GAMA}(i, m) * \left(\sum(nn, (\text{Perf}(i, nn) * \text{GAMA}(i, nn) * \exp(\text{DW_RT}(m, nn))))\right) = e = 1 ;$$

$$\text{eq_IngmRES}(i).. \text{IngmRES}(i) = e = \text{ene}(i) * \sum(m, (\text{Perf}(i, m) * (\log(\text{GAMAs}(m) + \text{delt}) - \log(\text{GAMA}(i, m) + \text{delt})))) ;$$

$$\text{eq_Ingm}(i).. \text{Ingm}(i) = e = \text{IngmRES}(i) + \text{IngmSG}(i) ;$$

$$\begin{aligned} \text{eq_G}.. G = e = \\ \left(\frac{1}{RR * T}\right) * \sum(i, (G0(i) * \text{mol}(i))) + \sum(i, \text{mol}(i) * \log(\text{Psat}(i))) + \sum(i, \text{mol}(i) * \log(x1(i) + \text{delt})) + \sum(i, \text{mol}(i) * \text{Ingm}(i)) \\ + \left(\frac{1}{RR * T}\right) * \sum(i, \text{molG}(i) * G0(i)) + \sum(i, \text{molG}(i) * (\log(y1(i) + \text{delt}))) + \sum(i, \text{molG}(i) * \log(P)) ; \end{aligned}$$

Model ELV /all/ ;

$$x1.l('glicerol') = 0.1 ;$$

$$x1.l('metanol') = 0.9 ;$$

$$y1.l('metanol') = 1 ;$$

$$y1.l('glicerol') = 0 ;$$

$$\text{GAMAs}.l(m) = 1.0 ;$$

$$\text{GAMA}.l(i, m) = 1.0 ;$$

SOLVE ELV using NLP MINIMIZING G ;

display G.I, mol.I, molG.I, x1.I, y1.I, T;

APÊNDICE D

Arquivo de saída do GAMS

GAMS Rev 240 WEX-WEI 24.0.1 x86_64/MS Windows 10/06/14 11:08:57 Page 1
General Algebraic Modeling System Compilation

COMPILATION TIME = 0.000 SECONDS 3 Mb WEX240-240 Dec 18, 2012

GAMS Rev 240 WEX-WEI 24.0.1 x86_64/MS Windows 10/06/14 11:08:57 Page 2
General Algebraic Modeling System
Model Statistics SOLVE ELV Using NLP From line 345

MODEL STATISTICS

BLOCKS OF EQUATIONS	16	SINGLE EQUATIONS	227
BLOCKS OF VARIABLES	15	SINGLE VARIABLES	225
NON ZERO ELEMENTS	7,554	NON LINEAR N-Z	7,466
DERIVATIVE POOL	10	CONSTANT POOL	1,839
CODE LENGTH	13,197		

GENERATION TIME = 0.031 SECONDS 4 Mb WEX240-240 Dec 18, 2012

EXECUTION TIME = 0.063 SECONDS 4 Mb WEX240-240 Dec 18, 2012

GAMS Rev 240 WEX-WEI 24.0.1 x86_64/MS Windows 10/06/14 11:08:57 Page 3
General Algebraic Modeling System
Solution Report SOLVE ELV Using NLP From line 345

SOLVE SUMMARY

MODEL ELV OBJECTIVE G
TYPE NLP DIRECTION MINIMIZE
SOLVER CONOPT FROM LINE 345

**** SOLVER STATUS 1 Normal Completion

**** MODEL STATUS 2 Locally Optimal

**** OBJECTIVE VALUE -256.9151

RESOURCE USAGE, LIMIT 0.327 1000.000

ITERATION COUNT, LIMIT 35 2000000000

EVALUATION ERRORS 0 0

CONOPT 3 Dec 18, 2012 24.0.1 WEX 37366.37409 WEI x86_64/MS Windows

CONOPT 3 version 3.15H

Copyright (C) ARKI Consulting and Development A/S

Bagsvaerdvej 246 A

DK-2880 Bagsvaerd, Denmark

** Warning ** The number of nonlinear derivatives equal to zero in the initial point is large (= 34 percent).

A better initial point will probably help the optimization.

** Warning ** The variance of the derivatives in the initial point is large (= 4.7). A better initial point, a better scaling, or better bounds on the variables will probably help the optimization.

** Optimal solution. Reduced gradient less than tolerance.

CONOPT time Total	0.338 seconds
of which: Function evaluations	0.192 = 56.8%
1st Derivative evaluations	0.041 = 12.1%
Directional 2nd Derivative	0.004 = 1.2%

**** REPORT SUMMARY : 0 NONOPT
0 INFEASIBLE
0 UNBOUNDED
0 ERRORS

GAMS Rev 240 WEX-WEI 24.0.1 x86_64/MS Windows 10/06/14 11:08:57 Page 4
General Algebraic Modeling System
Execution

---- 347 VARIABLE G.L = -256.915076 energia de Gibbs para o equilíbrio
em cal/mol

---- 347 VARIABLE mol.L número de mols da fase liquida (mol)

glicerol 0.891067, agua 0.042018

---- 347 VARIABLE molG.L número de mols da fase vapor (mol)

glicerol 0.108933, agua 0.957982

---- 347 VARIABLE x1.L fração molar do componente i na fase líquida

glicerol 0.954969, agua 0.045031

---- 347 VARIABLE y1.L fração molar do componente i na fase vapor

glicerol 0.102101, agua 0.897899

EXECUTION TIME = 0.016 SECONDS 3 Mb WEX240-240 Dec 18, 2012

APÊNDICE E

Resultados da Minimização da Energia de Gibbs

Tabela 13. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol (1) + água (2) a 15,19 kPa de pressão. Resultados em fração molar

T (°C)	Experimental		MOPAC		VT-2005		Raoult	
	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)
297,40	0,9	0,969404	0,90216	0,967025	0,911346	0,973157	0,924921	0,985016
298,70	0,8	0,940365	0,798468	0,934728	0,818164	0,943796	0,848438	0,967311
300,10	0,7	0,910835	0,693738	0,90252	0,722860	0,912034	0,772095	0,946608
301,70	0,6	0,878560	0,586014	0,867323	0,621135	0,875380	0,691807	0,920726
303,50	0,5	0,840656	0,48203	0,828200	0,516873	0,833434	0,609481	0,888567
305,70	0,4	0,792420	0,378743	0,779258	0,405491	0,780659	0,519065	0,844504
308,55	0,3	0,725289	0,277024	0,711551	0,288728	0,708666	0,416387	0,778827
312,40	0,2	0,621190	0,180067	0,608354	0,176421	0,601835	0,299244	0,672607
318,05	0,1	0,433386	0,087918	0,423636	0,078314	0,416053	0,162374	0,47351

Tabela 14. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol (1) + água (2) a 29,38 kPa de pressão. Resultados em fração molar

T (°C)	Experimental		MOPAC		VT-2005		Raoult	
	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)
310,50	0,9	0,963351	0,904303	0,965846	0,911399	0,970538	0,926589	0,983997
311,90	0,8	0,927078	0,801371	0,931418	0,816323	0,937952	0,850054	0,964743
313,30	0,7	0,890791	0,704837	0,899327	0,725922	0,905523	0,778784	0,943939
314,85	0,6	0,853640	0,607514	0,865225	0,631973	0,869616	0,705508	0,918986
316,50	0,5	0,814265	0,516174	0,829467	0,5398	0,831163	0,633438	0,890066
318,40	0,4	0,769848	0,426531	0,787874	0,444577	0,786255	0,557308	0,853542
320,75	0,3	0,714470	0,336149	0,73444	0,343909	0,729148	0,472207	0,803211
324,00	0,2	0,633507	0,24066	0,654618	0,235306	0,645728	0,368832	0,723258
329,50	0,1	0,479956	0,130917	0,497312	0,116727	0,486443	0,224725	0,556504

Tabela 15. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol (1) + água (2) a 42,66 kPa de pressão. Resultados em fração molar

T (°C)	Experimental		MOPAC		VT-2005		Raoult	
	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)
318,50	0,9	0,962243	0,906461	0,965509	0,912206	0,969232	0,928246	0,983566
319,85	0,8	0,928488	0,811509	0,932424	0,823093	0,937271	0,857289	0,964984
321,30	0,7	0,895670	0,71562	0,899185	0,731918	0,903296	0,78603	0,943510
322,90	0,6	0,861004	0,61897	0,864010	0,637458	0,866014	0,712876	0,917887
324,80	0,5	0,821163	0,51804	0,822943	0,534603	0,821704	0,632806	0,884665
327,10	0,4	0,771360	0,415709	0,772654	0,424931	0,767454	0,544749	0,840086
330,15	0,3	0,702982	0,309065	0,702644	0,305864	0,693223	0,441102	0,772918
334,30	0,2	0,598483	0,203661	0,597382	0,188852	0,584854	0,320349	0,665014
340,40	0,1	0,413570	0,100887	0,413364	0,084842	0,401324	0,176518	0,466105

Tabela 16. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol (1) + água (2) a 56,03 kPa de pressão. Resultados em fração molar

T (°C)	Experimental		MOPAC		VT-2005		Raoult	
	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)
324,70	0,9	0,961601	0,905115	0,964211	0,909985	0,967217	0,927247	0,982687
326,10	0,8	0,926805	0,810131	0,930175	0,819717	0,933691	0,856075	0,963328
327,60	0,7	0,892694	0,714626	0,895985	0,727700	0,898286	0,78473	0,941027
329,30	0,6	0,856497	0,61597	0,858772	0,630040	0,858539	0,709517	0,913689
331,30	0,5	0,814907	0,51417	0,81568	0,525174	0,811904	0,628024	0,878540
333,70	0,4	0,763113	0,411923	0,763306	0,414984	0,755473	0,539182	0,831783
336,80	0,3	0,692578	0,307632	0,692311	0,29899	0,68048	0,437096	0,763327
341,05	0,2	0,585914	0,202813	0,585057	0,184289	0,570558	0,31677	0,652985
347,25	0,1	0,400566	0,10025	0,400017	0,082652	0,386816	0,173711	0,452341

Tabela 17. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol (1) + água (2) a 67,38 kPa de pressão. Resultados em fração molar

T (°C)	Experimental		MOPAC		VT-2005		Raoult	
	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)
328,90	0,9	0,957859	0,914675	0,967202	0,918428	0,969535	0,934494	0,984120
330,25	0,8	0,921845	0,824676	0,934225	0,832238	0,936874	0,835663	0,956208
331,70	0,7	0,887901	0,733459	0,900995	0,743867	0,902398	0,798529	0,944263
333,30	0,6	0,852760	0,640787	0,865838	0,652030	0,864838	0,728065	0,918964
335,20	0,5	0,812859	0,542775	0,824943	0,551557	0,820548	0,650496	0,886358
337,55	0,4	0,763268	0,439672	0,774124	0,441415	0,765644	0,562842	0,841914
340,65	0,3	0,695447	0,330977	0,704421	0,321367	0,691724	0,459572	0,775725
344,90	0,2	0,591988	0,220901	0,600109	0,200903	0,58446	0,337412	0,669437
351,35	0,1	0,408929	0,10929	0,413931	0,089801	0,399454	0,186286	0,468364

Tabela 18. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol (1) + água (2) a 95,3 kPa de pressão. Resultados em fração molar

T (°C)	Experimental		MOPAC		VT-2005		Raoult	
	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)
337,55	0,9	0,959379	0,906781	0,963202	0,909507	0,964524	0,928525	0,981730
339,05	0,8	0,922327	0,811816	0,927241	0,816945	0,927808	0,856946	0,960901
340,65	0,7	0,885926	0,716978	0,891160	0,723234	0,889553	0,785401	0,937051
342,45	0,6	0,847367	0,619691	0,852094	0,624775	0,847277	0,710374	0,908094
344,55	0,5	0,803301	0,519706	0,807212	0,52023	0,798483	0,629512	0,871293
347,10	0,4	0,748836	0,417341	0,752105	0,409507	0,739205	0,540005	0,821928
350,40	0,3	0,675500	0,311817	0,677522	0,293412	0,660883	0,436606	0,749775
354,85	0,2	0,566476	0,206148	0,567415	0,180771	0,548917	0,316043	0,636077
361,20	0,1	0,381845	0,102888	0,384006	0,081962	0,368264	0,174206	0,436379

Tabela 19. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária água (1) + glicerol (2) a 14,19 kPa de pressão. Resultados em fração molar

T (°C)	Experimental		MOPAC		VT-2005		Raoult	
	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)
328,35	0,9	0,999999	0,88601	0,999994	0,885266	0,999995	0,891534	0,999995
331,35	0,8	0,999998	0,754711	0,999984	0,759101	0,999986	0,773545	0,999987
335,15	0,7	0,999994	0,617681	0,999967	0,628902	0,999969	0,64894	0,999972
339,90	0,6	0,999986	0,487498	0,999934	0,501543	0,999937	0,524317	0,999941
346,00	0,5	0,999961	0,367857	0,999863	0,379881	0,999867	0,40264	0,999873
353,75	0,4	0,999889	0,26485	0,999699	0,271989	0,999703	0,29222	0,999713
364,30	0,3	0,999629	0,17618	0,999227	0,177919	0,999229	0,193626	0,999246
379,65	0,2	0,998392	0,103322	0,997438	0,101197	0,997431	0,111326	0,997462
406,70	0,1	0,987480	0,045319	0,984693	0,042108	0,984641	0,046624	0,984715

Tabela 20. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária água (1) + glicerol (2) a 29,38 kPa de pressão. Resultados em fração molar

T (°C)	Experimental		MOPAC		VT-2005		Raoult	
	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)
343,00	0,95	0,999999	0,947446	0,999995	0,946276	0,999995	0,948374	0,999996
347,40	0,8	0,999992	0,773621	0,999970	0,771633	0,999972	0,786157	0,999975
351,20	0,7	0,999981	0,650096	0,999940	0,651045	0,999942	0,671468	0,999948
356,15	0,6	0,999957	0,523688	0,999882	0,526280	0,999884	0,54994	0,999893
361,85	0,5	0,999902	0,414613	0,999777	0,416271	0,999779	0,440363	0,999791
369,40	0,4	0,999760	0,31098	0,99954	0,309898	0,999539	0,33203	0,999558
379,50	0,3	0,999336	0,21824	0,99893	0,214038	0,998924	0,232107	0,998952
394,40	0,2	0,997656	0,13582	0,996835	0,129572	0,996811	0,141996	0,99686
421,10	0,1	0,985615	0,065801	0,984594	0,05829	0,983604	0,064289	0,983712

Tabela 21. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária água (1) + glicerol (2) a 41,54 kPa de pressão. Resultados em fração molar

T (°C)	Experimental		MOPAC		VT-2005		Raoult	
	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)
352,70	0,9	0,999997	0,889966	0,889966	0,886516	0,999984	0,893085	0,999986
356,25	0,8	0,999989	0,763379	0,999955	0,758932	0,999956	0,774527	0,999962
360,70	0,7	0,999973	0,632186	0,999906	0,629181	0,999907	0,650817	0,999916
366,35	0,6	0,999932	0,503686	0,999809	0,501038	0,999810	0,525424	0,999823
373,55	0,5	0,999827	0,384514	0,999605	0,380274	0,999602	0,404275	0,999622
382,85	0,4	0,999530	0,278691	0,99912	0,271999	0,999111	0,292929	0,999141
395,40	0,3	0,998542	0,187307	0,997757	0,178815	0,997731	0,194751	0,99778
414,10	0,2	0,994207	0,109787	0,992544	0,101333	0,992469	0,111271	0,992558
446,50	0,1	0,961908	0,048146	0,95805	0,042253	0,957784	0,046464	0,957974

Tabela 22. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária água (1) + glicerol (2) a 54,72 kPa de pressão. Resultados em fração molar

T (°C)	Experimental		MOPAC		VT-2005		Raoult	
	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)
359,60	0,9	0,999995	0,892071	0,999979	0,888034	0,999978	0,894556	0,999982
363,25	0,8	0,999983	0,768539	0,999943	0,762008	0,999943	0,777631	0,999950
367,80	0,7	0,999959	0,6406	0,999881	0,634187	0,999880	0,65594	0,999891
373,50	0,6	0,999901	0,51559	0,999761	0,508956	0,999759	0,533529	0,999776
380,70	0,5	0,999761	0,398862	0,999516	0,390803	0,999509	0,415126	0,999534
390,10	0,4	0,999379	0,292416	0,99894	0,282473	0,998923	0,30386	0,998961
402,80	0,3	0,998169	0,199028	0,997356	0,188007	0,997316	0,204464	0,997377
421,45	0,2	0,993210	0,119324	0,991611	0,109077	0,991507	0,119551	0,991614
454,15	0,1	0,958629	0,053441	0,955064	0,046519	0,954726	0,051037	0,954946

Tabela 23. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária água (1) + glicerol (2) a 63,84 kPa de pressão. Resultados em fração molar

T (°C)	Experimental		MOPAC		VT-2005		Raoult	
	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)
363,80	0,9	0,999996	0,886214	0,999974	0,881561	0,999973	0,888635	0,999978
368,05	0,8	0,999986	0,74924	0,999925	0,74139	0,999924	0,758342	0,999933
373,60	0,7	0,999958	0,605629	0,999830	0,597286	0,999827	0,62033	0,999843
380,75	0,6	0,999882	0,468016	0,999629	0,458662	0,999623	0,483582	0,999646
390,00	0,5	0,999657	0,343804	0,999161	0,332643	0,999145	0,355755	0,999182
402,25	0,4	0,998917	0,236521	0,997909	0,224095	0,997871	0,242664	0,997929
419,10	0,3	0,996046	0,148312	0,993877	0,136391	0,993785	0,149041	0,993884
443,85	0,2	0,981776	0,07999	0,97671	0,070725	0,976466	0,077564	0,976647
484,40	0,1	0,876663	0,030735	0,862393	0,025863	0,861691	0,028193	0,862026

Tabela 24. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária água (1) + glicerol (2) a 95,3 kPa de pressão. Resultados em fração molar

T (°C)	Experimental		MOPAC		VT-2005		Raoult	
	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)
374,60	0,9	0,999990	0,892444	0,999964	0,887146	0,999961	0,893847	0,999968
378,70	0,8	0,999969	0,769001	0,999902	0,758435	0,999897	0,774597	0,999910
383,90	0,7	0,999921	0,639721	0,999788	0,626770	0,999779	0,649182	0,999801
390,55	0,6	0,999808	0,51152	0,999562	0,496960	0,999547	0,521937	0,999578
399,10	0,5	0,999518	0,390935	0,999073	0,374876	0,999044	0,399002	0,999091
410,35	0,4	0,998694	0,281846	0,997878	0,265047	0,997821	0,285509	0,997892
425,80	0,3	0,995958	0,186784	0,994395	0,170942	0,994275	0,185878	0,994389
448,70	0,2	0,984275	0,107456	0,981013	0,094837	0,980729	0,103615	0,980927
487,50	0,1	0,906723	0,045031	0,897899	0,037889	0,897117	0,041213	0,89748

Tabela 25. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol (1) + glicerol (2) a 32,02 kPa de pressão. Resultados em fração molar

T (°C)	Experimental		MOPAC		VT-2005		Raoult	
	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)
313,05	0,9	1	0,912839	1	0,911259	1	0,909705	1
315,15	0,8	1	0,834523	0,999999	0,830060	0,999999	0,825141	0,999999
317,35	0,7	0,999999	0,76238	0,999999	0,754999	0,999999	0,746156	0,999998
319,80	0,6	0,999999	0,691203	0,999998	0,681170	0,999998	0,668311	0,999997
322,80	0,5	0,999998	0,614615	0,999996	0,602288	0,999996	0,585493	0,999996
326,60	0,4	0,999997	0,531204	0,999993	0,517262	0,999993	0,497143	0,999992
331,90	0,3	0,999994	0,435268	0,999986	0,420769	0,999985	0,39857	0,999984
340,25	0,2	0,999981	0,320859	0,999962	0,307624	0,999961	0,285897	0,99996
356,95	0,1	0,999882	0,180136	0,99981	0,171269	0,999807	0,155056	0,999803

Tabela 26. Resultados obtidos durante a minimização da energia de Gibbs para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol (1) + glicerol (2) a 45,3 kPa de pressão. Resultados em fração molar

T (°C)	Experimental		MOPAC		VT-2005		Raoult	
	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)	x (1)	y (1)
320,75	0,9	1	0,909826	1	0,908207	1	0,906503	0,999999
323,10	0,8	0,999999	0,827631	0,999999	0,823051	0,999999	0,817641	0,999999
325,65	0,7	0,999999	0,749849	0,999998	0,742245	0,999998	0,732457	0,999997
328,80	0,6	0,999998	0,666132	0,999996	0,65565	0,999996	0,641109	0,999995
332,00	0,5	0,999997	0,592231	0,999993	0,579823	0,999992	0,561628	0,999992
336,40	0,4	0,999993	0,505431	0,999987	0,4917	0,999986	0,47038	0,999985
342,45	0,3	0,999985	0,408474	0,999972	0,3946	0,999971	0,37175	0,999969
351,85	0,2	0,999955	0,296454	0,999925	0,284233	0,999923	0,262638	0,99992
370,35	0,1	0,999722	0,16375	0,999616	0,155905	0,999612	0,140413	0,999604

APÊNDICE F

Dados dos Perfis sigma obtidos pelo MOPAC

Tabela 27. Dados dos perfis sigma obtidos pelo MOPAC para as moléculas estudadas

σ (e/Å ²)	P(sigma)*Área (Å ²)												
	água	glicerol	metanol	ácido dodecanóico	ácido palmítico	ácido linolênico	ácido linoleico	ácido oleico	ácido esteárico	oleato de metila	monoleína	dioleína	trioleína
-0,025	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,024	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,023	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,022	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,021	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,020	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,019	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,018	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,017	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,016	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,015	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,014	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,013	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,012	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,011	0,2074	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,010	2,5161	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,009	7,1436	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,008	1,4079	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,007	4,3358	1,2705	0,0000	0,0965	0,1838	0,2087	0,1750	0,1611	0,1067	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,006	3,9842	2,8598	1,5776	1,4467	1,2936	1,3025	1,3006	1,2853	1,4406	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,005	3,0003	4,4164	2,1762	2,0688	1,5655	1,5773	1,5617	1,5466	2,0845	0,0000	0,5750	2,1318	1,7236
-0,004	0,8770	12,2851	4,4438	4,1449	5,4775	6,5482	5,5678	5,1876	4,0368	2,3685	13,4227	15,7625	8,9965

σ (e/Å ²)	P(sigma)*Area (Å ²)												
	água	glicerol	metanol	ácido dodecanóico	ácido palmítico	ácido linolênico	ácido linoleico	ácido oleico	ácido esteárico	oleato de metila	monoleína	dioleína	trioleína
-0,003	0,8552	11,9818	9,1518	14,7244	14,6700	14,6092	14,6927	14,5390	14,9021	19,2760	23,4898	25,0823	37,6119
-0,002	1,6851	8,2656	15,1599	18,1794	17,7154	23,6917	18,5376	18,3318	17,9886	25,0355	29,7320	47,7211	61,4601
-0,001	0,9512	13,8755	6,2843	49,2114	56,7396	89,2008	90,4070	79,8591	60,7941	85,7210	88,7203	144,8109	244,7332
0,000	0,6882	18,4646	2,6946	150,9557	215,9890	155,6348	178,7215	202,8846	246,3816	206,1582	220,4106	405,1667	595,9516
0,001	1,5662	11,4125	4,2690	23,1499	30,5342	65,4642	53,0898	48,4394	36,1634	52,7519	48,5077	103,4924	135,6690
0,002	2,1927	11,7907	4,7620	5,3065	5,7213	16,0066	15,1468	9,3729	5,2566	12,6888	17,7873	24,2403	23,4178
0,003	1,8151	10,5432	3,3890	3,7626	4,0374	3,8027	3,4936	4,1757	3,7671	5,2270	9,2849	9,5344	6,0806
0,004	1,4016	7,4872	1,7762	4,7169	4,4912	4,8050	4,8471	4,5106	4,7276	2,4191	6,1283	7,9001	8,4566
0,005	0,9328	3,8500	1,3491	3,0162	2,4324	2,2253	2,5089	3,0888	3,0401	3,5595	4,7053	9,4970	10,1275
0,006	2,0451	3,4857	3,0515	1,1978	0,9970	1,8857	0,9610	1,1716	1,1867	3,3868	7,2981	13,0973	7,2671
0,007	2,7203	1,6939	3,1069	1,8425	1,9586	1,5544	2,0580	1,8256	1,8474	1,7918	5,1919	4,3391	11,2372
0,008	2,2129	1,4765	1,8672	2,7698	3,3711	2,5991	3,2287	2,8517	2,7666	2,9530	2,3417	1,8681	5,7977
0,009	2,0432	0,0000	0,9082	2,2809	2,0598	2,3262	1,9091	2,3646	2,2726	1,5729	1,8524	0,8857	5,1146
0,010	4,2040	0,0000	0,0000	1,6879	1,5821	1,6732	1,6848	1,6046	1,6916	1,5577	0,1816	0,0000	2,4980
0,011	4,0641	0,0000	0,0000	0,5139	0,5671	0,5810	0,5944	0,4690	0,5111	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,012	0,2510	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,013	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,014	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,015	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,016	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,017	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,018	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,019	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

σ (e/Å ²)	P(sigma)*Area (Å ²)												
	água	glicerol	metanol	ácido dodecanóico	ácido palmítico	ácido linolênico	ácido linoleico	ácido oleico	ácido esteárico	oleato de metila	monoleína	dioleína	trioleína
0,020	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,021	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,022	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,023	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,024	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,025	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000