



ESTUDO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SISTEMAS ENVOLVENDO BIOCOMBUSTÍVEIS – EXPERIÊNCIA DE ENSINO COM ANÁLISE TERMODINÂMICA DE UM SISTEMA DE HIDROGENAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL

W. S. R. de OLIVEIRA¹, N. R. A. F. ROCHA² e M. R. FRANCO JR¹

¹ Universidade Federal de Uberlândia - Instituto de Química – Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis – Uberlândia - MG.

² Universidade Rio Verde - Departamento de Biologia e Química – Rio Verde - Goiás
E-mail: moilton@ufu.br

RESUMO: A hidrogenação total de óleos vegetais com consequente obtenção de hidrocarbonetos tem se destacado para a produção de biocombustíveis. Alguns pesquisadores têm escolhido o triglicerídeo de ácido esteárico como um composto modelo para representar os óleos vegetais nos cálculos. O primeiro problema é que dados termodinâmicos não estão disponíveis na literatura. Assim, estes valores devem ser estimados por um método de contribuição de grupos como o método de Joback (Joback, 1984). Baseados na comparação de dados de entalpia de formação estimadas neste trabalho com os obtidos por Smejkal et al. (2009), conclui-se que o método a ser escolhido influencia, de forma suave, na estimativa do dado termodinâmico. Foi possível observar que a análise termodinâmica do sistema reacional realizada por Smejkal et al. (2009) foi executada com erros conceituais que deveriam ser melhor discutidos e corrigidos. Cálculos foram feitos em sala de aula e como tarefas, e então os resultados apontaram correções.

PALAVRAS-CHAVE: óleos vegetais; experiência de ensino; estudo termodinâmico.

1. INTRODUÇÃO

Além de gerar menos emissões totais de poluentes e menores gastos com a saúde, o biodiesel permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono no qual o CO₂ (dióxido de carbono) é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor (Figura 1):

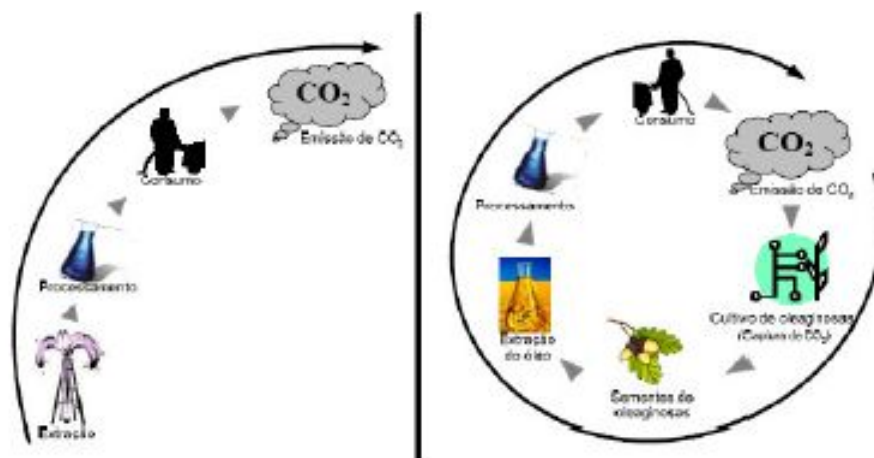


Figura 1 – Ciclo Aberto do Carbono do Diesel e Ciclo Fechado do Carbono do Biodiesel. (Encarnação, 2008)

Assim, a queima de combustíveis obtidos a partir de biomassa não contribui diretamente para o efeito estufa. No caso do biodiesel metílico, no mínimo 78% do CO₂ é reabsorvido, enquanto para o biodiesel etílico esse percentual é de 100% (Encarnação, 2008).

Entre os processos químicos que empregam óleos vegetais para a produção do biodiesel, pode-se citar a hidrólise, a inter-esterificação, a transesterificação, a isomerização e a polimerização (Avaulle *et al.*, 2001; Fragale *et al.*, 1984; Izadifar e Jahmoni, 2007). A hidrogenação parcial de óleos vegetais ocorre, normalmente, em condições moderadas de temperatura e pressão (100 a 180 °C, 0,15 a 0,3MPa) (Smejkal *et al.*, 2009).

Recentemente, a transesterificação tem se destacado devido às preocupações ambientais que são a maior força que direciona a implementação dos biocombustíveis. Entretanto as propriedades físico-químicas do biodiesel (Oliveira *et al.*, 2016) não são otimizadas para seu uso como um diesel combustível. Os principais problemas são causados pela sua baixa oxidação e estabilidade de estocagem além da ineficiente propriedade de escoamento (Smejkal *et al.*, 2009; Izadifar e Jahmoni, 2007).

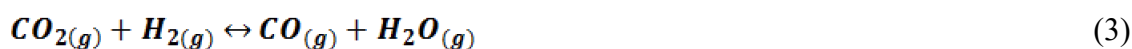
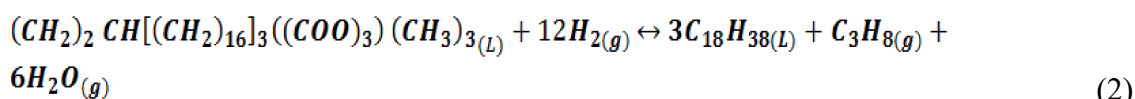
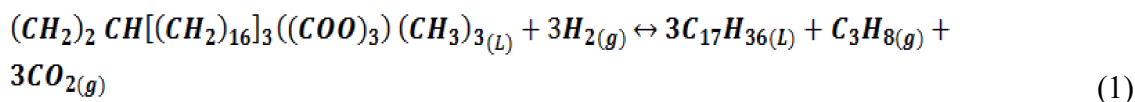
Dessa forma, rotas alternativas para a produção de componentes do diesel combustível utilizando óleos vegetais estão sendo desenvolvidas. Uma rota promissora, que tem sido apresentada na literatura, é a conversão de óleos vegetais em hidrocarbonetos através da sua hidrogenação total (Kubicka *et al.*, 2007; Gusmão *et al.*, 1989; Rocha Filho *et al.*, 1993; Huber *et al.*, 2007).

Uma metodologia para estudo termodinâmico do equilíbrio do mesmo sistema reacional envolvendo a hidrogenação de óleos vegetais foi proposta no trabalho de Smejkal *et al.*, (2009). Procedendo-se a análise do manuscrito destes autores, verificou-se uma série de deslizos e problemas conceituais merecedoras de discussões e correções. Dessa forma, as

equações que envolvem o referido sistema reacional, bem como aquelas que permitem os cálculos de grandezas aqui realizados foram escritas adequadamente. Novos cálculos de energia de Gibbs de reação foram realizados e os resultados comparados com aqueles publicados pelos referidos autores. Visando completar o estudo, o modelo termodinâmico será, num próximo trabalho, aplicado ao cálculo do equilíbrio do sistema reacional.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Smejkal *et al.*, (2009) citando outros trabalhos sugerem que o mecanismo de reação básico para a hidrogenação catalítica de um triglicerídeo de ácido esteárico pode ser resumido pelas quatro equações químicas abaixo. E consiste de duas principais reações (Carmichael, 2006; Jakkula *et al.*, 2004): hidrodexarboxilação (1) e hidrodexoxigenação (2), completada pela reação de água-gás-shift e formação de monóxido de carbono:



Para realizar um estudo termodinâmico é necessário especificar o estado físico dos compostos presentes nas equações químicas. Este foi o primeiro problema observado no trabalho supracitado. Dessa forma, a depender das condições termodinâmicas que ocorrem dentro do reator, o conjunto de reações pode ser revisto. A análise termodinâmica será feita na faixa de temperatura de 240 - 360 °C e pressão de 0,5 - 8 MPa. Para isso, deverão ser calculadas as variações das energias de Gibbs ($\Delta G_{reação}$) das quatro reações em função da temperatura. Os autores realizaram o cálculo de um valor de ($\Delta G_{reação}$) (em J mol⁻¹) em função da temperatura utilizando a equação de Peng-Robinson (Poling *et al.*, 2001) e também considerando gás ideal e observaram que os resultados apresentavam um desvio de apenas 4 % um em relação ao outro. Esse foi o segundo fato que causou estranheza pois é sabido que a pressão não provoca efeito na energia de Gibbs padrão da reação (Poling *et al.*, 2001), ou seja:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{reação}}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (5)$$

De acordo com Poling *et al.*, 2001, a variação da energia de Gibbs padrão da reação não sofre variação com a pressão, portanto os autores não apresentaram a equação diferencial ou integrada usada por eles ao empregar a equação de Peng-Robinson para realizar a

estimativa de $\Delta G_{\text{reação}}$, devido ao fato de o sistema líquido poder estar submetido a pressões de baixas a moderadas (70 bar).

Neste trabalho o valor da energia de Gibbs para cada reação será calculado segundo as suas equações tradicionais da termodinâmica, partindo da seguinte equação:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{reação}}^{\circ} / RT}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta H_{\text{reação}}^{\circ}}{RT^2} \quad (6)$$

Em que R é a constante dos gases ideais, T a temperatura do sistema reacional e $\Delta H_{\text{reação}}$ é entalpia padrão da reação que é uma função da temperatura e pode ser obtida com o conhecimento dos calores específicos dos componentes que participam da reação no estado físico considerado na equação química. Os valores de entalpia de formação (ΔH_f) e energia de Gibbs formação (ΔG_f) dos compostos, a 298,15 K, foram estimados e comparados com aqueles calculados nesse trabalhos empregando-se a entalpia de combustão experimental (ΔH_c) publicada na literatura. Smejkal *et al.*, usaram o método de contribuição de grupos de Joback para suas estimativas.

Uma aproximação do estudo termodinâmico pode ser feita ao se considerar que a entalpia da reação pode permanecer constante na faixa de estudo, ou seja entre 240 e 360 °C, vem que:

$$\ln \left(\frac{K_T}{K_{298,15}} \right) = \frac{\Delta G_{\text{reação}T}^{\circ}}{\Delta G_{\text{reação}298,15}^{\circ}} = \frac{\Delta H_{\text{reação}}^{\circ}}{R} \left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right] \quad (7)$$

Dessa forma, é possível calcular o valor de energia de Gibbs da reação em qualquer temperatura de forma aproximada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 mostra os dados comparativos de entalpia e energia de Gibbs dos compostos padrão, encontrados neste trabalho e publicados por Smejkal *et al.*, (2009). Nota-se que existe um desvio de 7 a 21 % no valor de entalpia de formação do composto (Perry *et al.*, 1997; Stull *et al.*, 1969) ao se comparar a estimativa feita empregando-se a entalpia de combustão (NIST, 2014; DECHEMA, 2002) e o método de contribuição de grupos de Joback.

Tabela 1 – Valores padrões de entalpia e energia de Gibbs de formação (kJ/mol) a 25 °C e 1 bar. (SM : Smejkal et al; ET : Este Trabalho)

Componente	ΔH_f^{SM}	ΔH_f^{ET}	ΔH_c^{NIST}	ΔG_f^{SM}	ΔG_f^{ET}
Triglicerídeo	-2176,9	-2344,0	-35806,7	-504,5	-504,5
C ₁₇ H ₃₆	-394,2	-483,42	-11351,2±2	92,3	92,3
C ₁₈ H ₃₈	-414,9	-505,26	-12000,0±2	100,7	100,7
C ₃ H ₈	-105,3	-105,3	-----	-25,6	-24,81

Inicialmente, calcularam-se as variações de entalpia e energia de Gibbs de cada uma das reações a 298,15 K. Os resultados estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Entalpia e Energia de Gibbs padrão das quatro reações a 25 °C e 1 bar. (kJ/mol)

Reação	$\Delta H_{reação}$	$\Delta G_{reação}$
(1)	-291,53	-427,28
(2)	-888,08	-641,84
(3)	-2,85	20,05
(4)	-252,96	-130,64

Este resultado da Tabela 2 já indica que a reação (3) é termodinamicamente desfavorável por ter valor de energia de Gibbs (Perry *et al.*, 1997; Stull *et al.*, 1969) positiva e que as reações (1) e (2) representam fortemente o sistema reacional como um todo. Ademais, todas as reações são exotérmicas e devem ser desfavorecidas quando o reator operar em temperaturas superiores a 25 °C, que é o caso deste trabalho.

Levando em conta a equação (7), ou seja, considerando a entalpia da reação como uma constante no intervalo de temperatura de interesse, podemos obter a Tabela 3 com resultados de constante de equilíbrio da reação (K), mostrada a seguir.

Tabela 3 – Constante de equilíbrio das reações calculadas de acordo com a equação (7).

T/K	Reação			
	(1)	(2)	(3)	(4)
543,15	$6,85 \cdot 10^{51}$	$4,41 \cdot 10^{44}$	0,000183	782,2
563,15	$9,64 \cdot 10^{50}$	$8,35 \cdot 10^{40}$	0,000179	107,3
583,15	$8,25 \cdot 10^{49}$	$3,60 \cdot 10^{38}$	0,000175	16,92
603,15	$1,12 \cdot 10^{49}$	$9,69 \cdot 10^{35}$	0,000172	2,99
623,15	$7,52 \cdot 10^{48}$	$3,80 \cdot 10^{33}$	0,000169	0,595

A Tabela 3 ilustra cálculos aproximados da constante de equilíbrio das quatro reações que se processam no reator. Está claro que as reações (1) e (2) representam o sistema de forma patente e devem ser utilizadas para o cálculo do equilíbrio reacional. A energia de Gibbs destas duas reações, de forma combinada, deve resultar no valor da energia de Gibbs do sistema reacional. Isso posto, aproximadamente, para a reação (1) a energia de Gibbs fica na faixa de [-778,32; -107,40] kJ/mol e para (2) fica na faixa de [-1168,77; -1340,5] kJ/mol.

Uma estimativa mais provável e acurada, para a energia de Gibbs das reações, seria calculada considerando a entalpia da reação como uma função da temperatura e integrando a equação (6). Desse modo, na continuidade, as equações ou valores de calor específico dos compostos foram encontrados em (NIST) <http://webbook.nist.org>, para o estado físico específico do composto, visando se realizar o estudo do efeito da temperatura na constante de equilíbrio (K) ou na energia de Gibbs da reação, que se relacionam pela seguinte equação:

$$\Delta G_{\text{reação}}^{\circ} = -RT \ln K \quad (8)$$

A Tabela 4 apresenta os resultados da constante de equilíbrio das reações em função da temperatura para a faixa deste trabalho.

Tabela 4 – Constante de equilíbrio das reações – efeito da temperatura.

T/K	Reação			
	(1)	(2)	(3)	(4)
543,15	$1,29 \cdot 10^{41}$	$5,55 \cdot 10^{61}$	0,0118	$3,69 \cdot 10^{12}$
563,15	$1,91 \cdot 10^{39}$	$3,56 \cdot 10^{59}$	0,013	$1,32 \cdot 10^{12}$
583,15	$1,90 \cdot 10^{38}$	$3,18 \cdot 10^{57}$	0,015	$5,04 \cdot 10^{11}$
603,15	$1,03 \cdot 10^{37}$	$3,87 \cdot 10^{55}$	0,019	$2,06 \cdot 10^{11}$
623,15	$6,62 \cdot 10^{35}$	$6,54 \cdot 10^{53}$	0,021	$8,94 \cdot 10^{10}$

Os resultados da Tabela 4 confirmam que o aumento da temperatura desfavorece o equilíbrio químico, bem como estabelecem a supremacia das reações (1) e (2) que devem representar o sistema reacional em fase líquida. Outrossim, aplicando-se a equação (8) resulta que a variação da energia de Gibbs da reação (1) fica na faixa de [-538,89; -575,49] kJ/mol e para a reação (2) ela estará entre [-464,14; -400,6] kJ/mol. Por outro lado observando-se os resultados da Figura 1, que está publicada no artigo de Smejkal *et al.*, (2009) nota-se que, para a faixa de temperatura do sistema reacional, foram encontrados valores de energia de Gibbs da reação, que eles não especificam qual, entre 250 e 420 kJ/mol. Esse resultado tornaria o sistema desfavorável termodinamicamente e não recomendado para estudo experimental, o que não foi confirmado pelos autores. Eles utilizaram reator, realizaram experimentos confirmando quase 100% de reação em fase líquida e 90% de produtos, em massa, sendo C₁₇ e C₁₈ como seria esperado através, qualitativamente, neste estudo termodinâmico.

5. CONCLUSÕES

A análise do trabalho de Smejkal *et al.* (2009) mostrou que os autores cometeram alguns deslizes na produção do trabalho, alguns conceitos básicos que merecem correção. O sistema reacional estudado deve ser escrito com a especificação do estado físico dos componentes considerados nos cálculos. O método de Joback empregado pelos autores é apropriado, entretanto a depender do sistema a metodologia adotada neste trabalho pode oferecer resultados mais confiáveis. A inserção da influência da pressão na constante de equilíbrio da reação foi um erro conceitual grave. E, por fim, o cálculo de energia de Gibbs de uma reação não especificada pelos autores, com resultados discrepantes deste trabalho, inclusive da aproximação aqui proposta, causa polêmica que deve ser solucionada.

6. REFERÊNCIAS

- AVAULLEE, L.; DUCHET-SUCHAUX, P.; DURANDEU, M.; JAUBERT, J. N., **J. Pet. Sci. Eng.** v. 30, p. 43–65, 2001.
- CARMICHAEL, H., **ICIS Chem. Business** 15–24 (5) (2006) 21.
- DECHEMA Databank, DECHEMA Frankfurt am Main, 2002.
- ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodíslcio pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica.** 2008. 12 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2008.
- FRAGALE, I.; GARGANO, M.; RAVASIO, N.; ROSSI, M.; SANTO, I., **Inorganica Chim. Acta** v. 82, p. 157–160, 1984.
- IZADIFAR, M.; JAHMONI, M. Z. **J. Food Eng.** v. 87, p. 1–8, 2007.
- KUBICKA, D.; CHUDOBA, J.; ŠIMAČEK, P., **Europacat VIII**, Turku, Finland, 26–31 August 2007.
- GUSMAO, J.; BRODZKI, D.; DJEGA-MARIADASSOU, G.; FRETY, R., **Catal. Today** v. 5, p. 533, 1989.
- HUBER, G.W.; O’CONNOR, P.; CORMA, A., **Appl. Catal. A: Gen.** v. 329, p. 120, 2007.
- JOBACK, K.G. **Unified Approach to Physical Property Estimation Using Multivariate Statistical Techniques**, M.S. Thesis, MIT, Cambridge, MA, 1984.
- JAKKULA, J.; AALTO, P.; NIEMI, V.; KIISKI, U.; NIKKONEN, J.; MIKKONEN, S.; PIIRAINEN, O., WO 2004/022674 A1, EP 1 396 531 A2, US 2004/0055209 A1 (2004).
- O. HOLEČEK, **Chemical-engineering data collections**, SNTL Praha, 1997.
- NIST ThermoData Engine 103b – Pure Compounds and Binary Mixtures Version, 9.0 NIST, Standard Reference Database 103b. National Institute of Standards and Technology. 2014. Mode of access: <http://www.nist.gov/srd/nist103b.cfm>
- OLIVEIRA, M. D. R.; CRISOSTOMO, C. A. B.; DIAS, L. M.; B. V. SANTOS, B. V.; FRANCO JR, M. R. **Predição da pressão de vapor e do calor de vaporização de compostos relacionados à produção de biocombustíveis** **Journal of Chem. Eng. and Chem.** v.02, p 18-30, 2016.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O’CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids** 5th Edition McGRAW-HILL 2001.
- PERRY’S **Chemical Engineer’s Handbook**, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 1997.
- ROCHA FILHO, G.N.D.; BRODZKI, D.G.; DJEGA-MARIADASSOU, D., **Fuel** v. 72, p. 543, 1993.
- SMEJKAL, Q.; SMEJKALOVA, L.; KUBICKAB, D. **Thermodynamic balance in reaction system of total vegetable oil hydrogenation.** **Chem. Eng. J.** v.146, p. 155–160, 2009.
- STULL, D. R.; WESTRUM, F. F.; SINE, J. C. **The Chemical Thermodynamics of Chemical Compounds**, John Willey Sons, New York, 1969.
- ULLMANN **Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 6th ed., vol. 13, Wiley–VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2003.

CHEMICAL EQUILIBRIUM STUDY OF SYSTEMS RELATED TO BIOFUELS – TEACHING EXPERIENCE WITH THERMODYNAMIC ANALYSIS OF HYDROGENATION OF VEGETABLE OILS

ABSTRACT: Total hydrogenation of vegetable oils to yield hydrocarbons is an emerging process for production of biofuels. Some researchers have been chosen tristearate as a model compound to represent vegetable oils in the calculations. The first problem is that its thermodynamic data were not available in literature, their values were estimated by using the Joback's contribution method. Based on the comparison to enthalpy of formation estimated in this work and in Smejkal *et al.*, it was concluded that the chosen method can influence in the result of thermodynamic data. In this work, we realised that the basic thermodynamic analysis of the reaction system was performed presenting some misconceptions and problems which must be better discussed and checked. Calculations were done in classroom and as home-work, then the results have pointed out corrections.

KEY-WORDS: Vegetable oils; Teaching experience; Thermodynamic study.