



NAYRA MARIA DE ABREU PIVA

**AVALIAÇÃO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA A
ESTIMATIVA DA PRESSÃO DE VAPOR DE ÁCIDOS
GRAXOS**

**LAVRAS – MG
2021**

NAYRA MARIA DE ABREU PIVA

**AVALIAÇÃO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA A ESTIMATIVA DA
PRESSÃO DE VAPOR DE ÁCIDOS GRAXOS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Nathan Sombra Evangelista
Orientador

**LAVRAS – MG
2021**

NAYRA MARIA DE ABREU PIVA

**AVALIAÇÃO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA A ESTIMATIVA DA
PRESSÃO DE VAPOR DE ÁCIDOS GRAXOS
EVALUATION OF THERMODYNAMIC MODELS FOR THE ESTIMATION OF FA-
TTY ACID VAPOR PRESSURE**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 19 de novembro de 2021.

Prof. Dr. Nathan Sombra Evangelista – UFLA

Profa. Dra. Renata de Aquino Brito Lima Corrêa – UFLA

Prof. Dr. Gilson Campani Júnior – UFLA

Prof. Dr. Nathan Sombra Evangelista

Orientador

**LAVRAS – MG
2021**

A Deus, a Nossa Senhora, em todos os seus títulos, aos anjos e santos que me acompanharam nesse caminho e a minha querida Madrinha Liliana, que sempre levarei no coração.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer de forma muito especial a Deus, pela grande oportunidade de aprender e crescer ao longo do curso com pessoas maravilhosas, a minha Mãezinha do Céu e a todos os meus santos de devoção que foram meu consolo.

A meus pais Andréia e Alberto, cada desafio vencido ao longo desse processo também foi uma vitória de vocês, porque graças a base construída por vocês eu consegui entender a importância de valorizar cada etapa da nossa vida e de lutar em cada momento dela.

A meus avós, Altina e Ademar, por orarem por mim incessantemente ao longo de toda a minha vida. A fé de vocês me sustentou em diversos momentos!

Ao meu irmão, Ryslan, e a minha cunhada, Jeiéle... valeu! A leveza de vocês me alegrou e me encheu de esperança em diversos momentos.

Ao meu amor, Luis César. Incontáveis vezes você me ouviu, acalmou meu coração e meu choro, sempre me mostrando o lado bom de cada momento. Após cada conversa, eu me renovava de força de vontade e esperança para continuar.

Ao meu professor, orientador e amigo, Nathan! Obrigada por tudo, pelas aulas do curso, por aceitar o convite para me orientar e ao longo desse caminho me apoiar e me ensinar a viver um dia de cada vez, e a resolver um desafio por vez, em ordem e com calma. Você é fera!

A minha professora e amiga, Renata! Obrigada por cada dia que me permitiu compartilhar ideias de conteúdo para alunos, vídeos de apoio. Você me permitiu experimentar um pouquinho do ensinar e me ajudou a descobrir como sou apaixonada por isso. Agradeço também por me inspirar e me motivar a sempre seguir em frente, mesmo em meio às preocupações de TCC, estágio e mercado de trabalho.

A cada amigo que fiz na Universidade, os quais não irei nomear aqui, mas cada um fez os meus dias, tanto presencialmente, quanto remotamente, melhores! Dividir as tensões de semana de provas, conteúdos densos e complicados com uma turma incrível é uma experiência única que eu pude ter graças a cada um de vocês.

A meus amigos e companheiros da minha Paróquia, e em especial, do ENAC. A Nayra que sou passa pela vivência que tive com vocês, pelas experiências que tive com vocês e pelas dificuldades que vivi com vocês. E eu sou grata por isso.

Aos meus colegas de trabalho na empresa 3RLab, que me apoiaram e motivaram durante incontáveis horários de almoço trocados para a conclusão deste trabalho.

Que a tua vida não seja uma vida estéril.

Sê útil. Deixa rasto.

Ilumina com o resplendor da tua fé e do teu amor.

São Josemaria Escrivá

RESUMO

Ácidos graxos são substâncias químicas relevantes em diversos setores da indústria. Neles, é necessário analisar e otimizar os processos, tarefa que requer o conhecimento de propriedades termodinâmicas e de transporte. Entre as propriedades mais importantes, pode-se destacar a pressão de vapor. Essa propriedade assume valores variados em diferentes condições de temperatura e estes são essenciais para o dimensionamento de equipamentos presentes em operações unitárias envolvendo efeitos térmicos, transferência de massa e mudanças de fase, como a destilação. A obtenção dessa propriedade pode ser realizada por meio de experimentos em laboratório, no entanto, os ensaios experimentais podem requerer um tempo longo, além de envolverem um alto custo, uma vez que precisam de equipamentos robustos e, por sua vez, caros. Além disso, ao se tratar de ácidos graxos, é preciso reconhecer a dificuldade de obtenção de tais compostos em suas formas puras. Assim, uma opção viável para satisfazer os dados não obtidos pela via experimental é a aplicação de modelos termodinâmicos. Esses são capazes de estimar a pressão de vapor dessas substâncias dentro de um certo nível de exatidão. Diversos modelos disponíveis na literatura se baseiam no conceito de Contribuição de Grupos e no Princípio dos Estados Correspondentes, porque estas são teorias simples e capazes de suprir as necessidades de dados na prática da Engenharia. Diante disso, este trabalho teve por objetivo avaliar 15 modelos reportados na literatura para definir quais são os mais adequados para estimar dados de pressão de vapor para diferentes tipos de ácidos graxos. Entre os modelos, dez se baseiam no Princípio dos Estados Correspondentes e cinco no Conceito de Contribuição de Grupos. A análise dos modelos foi feita comparando-se estatisticamente os dados por eles estimados com 335 dados experimentais confiáveis de pressão de vapor para 15 diferentes tipos de ácidos graxos. Foram avaliados três parâmetros estatísticos: desvios relativos (DR%), desvios relativos absolutos (DRA%) e média dos desvios relativos absolutos (DMRA%) para cada modelo. Os resultados apontam o modelo de Moller-Rarey-Ramjugernath (2008) como o mais confiável, tendo gerado um valor de $DMRA\% = 20,87\%$ para todo o banco de dados. Este resultado, porém, está fora dos limites práticos aceitáveis para cálculos de Engenharia, assim, foram gerados parâmetros de Antoine para a maior parte dos ácidos graxos estudados. Uma análise comparativa dos parâmetros obtidos neste trabalho frente aos parâmetros do *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2021) indica que a Correlação de Antoine, aplicada com os Parâmetros estimados neste trabalho, geram melhores resultados. Já para os compostos que não puderam ter seus parâmetros estimados a estimativa pelo modelo de Moller-Rarey-Ramjugernath (2008) é preferencial, em relação à correlação citada com os parâmetros do NIST.

Palavras-chave: Propriedades termodinâmicas. Conceito de Contribuição de Grupos. Princípio dos Estados Correspondentes. Parâmetros de Antoine. Análise.

ABSTRACT

Fatty acids are relevant chemicals in many sectors of industry. In these industries, it is necessary to analyze and optimize the processes, a task that requires knowledge of thermodynamic and transport properties. Among the most important properties is vapor pressure. This property assumes varied values under different temperature conditions, and these are essential for the design of equipment present in unit operations involving thermal effects, mass transfer and phase changes, such as distillation. This property can be obtained through laboratory experiments, however, experimental tests may require a long time and involve a high cost, since they require robust and expensive equipment. In addition, when it comes to fatty acids, one must recognize the difficulty of obtaining such compounds in their pure forms. Thus, a viable option to satisfy data not obtained experimentally is the application of thermodynamic models. This method is able to estimate the vapor pressure of these substances within a certain level of accuracy. Several models available in the literature are based on the concept of Group Contribution and the Principle of Corresponding States, because these are simple theories and are able to meet the needs of data in engineering practice. Given this, this work aimed to evaluate 15 models reported in the literature to define which are the most suitable for estimating vapor pressure data for different types of fatty acids. Among The models, ten are from the Principle of Corresponding States and five are from the Group Contribution Concept. The analysis of the models was done by statistically comparing the data estimated by the models with 335 reliable experimental vapor pressure data for 15 different types of fatty acids. Three statistical parameters were evaluated: relative deviations (DR%), relative absolute deviations (DRA%) and mean relative absolute deviations (DMRA%) for each model. The results indicate the model of Moller-Rarey-Ramjugernath (2008) as the most reliable, trying to generate a value of $DMRA\% = 20,87\%$ for the whole database. This result, however, is outside acceptable practical limits for engineering calculations, so Antoine parameters were generated for most of the fatty acids studied. A comparative analysis of the parameters obtained in this work against the parameters of the *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2021) indicates that the Antoine Correlation, applied with the parameters estimated in this work, generates better results, while for the compounds that could not have their parameters estimated, the estimation by the Moller-Rarey-Ramjugernath model (2008) is preferable to the correlation cited with the NIST parameters.

Keywords: Thermodynamic properties. Group Contribution Concept. Principle of Corresponding States. Antoine parameters. Analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – (a) Ácido Pentanoico; (b) Ácido Palmítico; (c) Ácido Oleico.....	16
Figura 2.2 – Aplicações de alguns ácidos graxos.	17
Figura 2.3 – Exemplificação inicial da vaporização de uma substância.....	18
Figura 2.4 – (a) Diagrama P vs T para uma substância; (b) Diagrama P vs V para uma substância.	18
Figura 2.5 – Critério para restrição do parâmetro B na Equação de Antoine	21
Figura 2.6 - Critério para a restrição do para parâmetro C da Equação de Antoine.....	22
Figura 2.7 – (a) Aplicação do CCG – Nível 0; (b) Aplicação do CCG – Nível 1; (c) Aplicação do CCG – Nível 2.	23
Figura 2.8 – Curva de $\log P_{\text{vap},r}$ vs $(1/T_r)$ para Ar, Kr, Xe e n-octano.....	28
Figura 3.1 – Etapas para geração do banco de dados inicial.	37
Figura 3.2 – Obtenção de artigos para construção da base de dados de pressão de vapor.	40
Figura 3.3 – Metodologia para refinamento do Banco de Dados.....	42
Figura 3.4 – Planilha para regressão de Parâmetros de Antoine.	43
Figura 3.5 – Planilha para estimar a pressão de vapor pelos modelos avaliados.	50
Figura 4.1 – Intervalo de validade dos Parâmetros de Antoine.....	54
Figura 4.2– Curvas de P_{vap} vs T geradas a partir de dados experimentais e das correlações de Antoine do NIST e deste trabalho para o composto AG:C16:0.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Ácidos graxos e suas respectivas propriedades de trabalho antes da revisão dos dados.	38
Tabela 3.2 – Ácidos graxos e suas respectivas propriedades de trabalho após revisão dos dados.	44
Tabela 3.3 – Grupos funcionais utilizados para aplicação do MN.	45
Tabela 3.4 - Parâmetros para aplicação do MN.	45
Tabela 3.5 – Grupos Funcionais utilizados para aplicação do MM.	46
Tabela 3.6 – Parâmetros para aplicação do MM	46
Tabela 3.7 – Grupos funcionais utilizados para aplicação do MC.	47
Tabela 3.8 - Parâmetros para aplicação do MC.	47
Tabela 3.9 – Grupos funcionais utilizados para aplicação do AP.	48
Tabela 3.10 – Parâmetros para aplicação do MAP.	48
Tabela 3.11 – Grupos funcionais utilizados para aplicação do MPA.	49
Tabela 3.12 -Parâmetros para aplicação do MPA	49
Tabela 4.1 -Parâmetros de Antoine estimados.	52
Tabela 4.2 – Parâmetros de Antoine da literatura.	52
Tabela 4.3 – DRMA% calculados para a estimativa de P_{vap}	53
Tabela 4.4 – DRMA% para modelos baseados no Conceito de Contribuição de Grupos.	56
Tabela 4.5 – DRMA% para modelos baseados no Princípio dos Estados Correspondentes. ...	56

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

A, B, C – Parâmetros de Antoine

AG – Ácido Graxo

CCG – Conceito de Contribuição de Grupos

DR – Desvio relativo

DRA – Desvio relativo absoluto

DMRA – Desvio médio relativo absoluto

GRG – Gradiente Reduzido Generalizado

i – indicador de composto ou grupo funcional

j – indicador de composto ou grupo funcional

k – indicador de composto ou grupo funcional

M – Massa molar

MAP – Modelo de Asher e Pankow (2006)

MAP' – Modelo de Ambrose e Patel (1984)

MAW – Modelo de Ambrose e Walton (1989)

MC – Modelo de Ceriani et al. (2013)

ME – Modelo de Edalat et al. (1991)

MFKT – Modelo de Frost et al. (1963)

MGT – Modelo de Gómez e Thodos (1977)

MLK – Modelo de Lee e Kesler (1975)

MM – Modelo de Moller et al. (2008)

MN – Modelo de Nannoolal et al. (2004)

MPA – Modelo de Pankow e Asher (2008)

MR – Modelo de Riedel (1954)

MRPM - Riedel et al. (1963, 1964)

MRPS - Modelo de Reid et al. (1977)

MV – Modelo de Vetere (1991)

N_Dados – Número de dados

N_Ref – Número de referências

NIST – National Institute of Standards and Technology

P – Pressão

P_c – Pressão crítica

P_{vap} – Pressão de saturação de um composto

$P_{vap,i_{calc}}$ – Pressão de vapor calculada para um composto

$P_{vap,i_{exp}}$ – Pressão de vapor experimental para um composto

$P_{vap,r}$ – Pressão de vapor reduzida

PEC – Princípio dos Estados Correspondentes

T – Temperatura

T_b – Temperatura no ponto normal de ebulição

T_{br} – Temperatura no ponto normal de ebulição reduzida

T_c – Temperatura crítica

V – Volume molar

VBA – Visual Basic for Applications

ω – Fator acêntrico de Pitzer

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
1.1.	Justificativa	14
1.2.	Escopo do Trabalho.....	15
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1.	Ácidos Graxos	16
2.2.	Pressão de Vapor	17
2.2.1.	Equação de Clausius-Clapeyron.....	19
2.2.2.	Equação de Antoine.....	20
2.3.	Estimativa de Propriedades.....	22
2.4.	Conceito de Contribuição de Grupos.....	23
2.4.1.	Modelo Nannoolal-Rarey-Ramjugernath (MN).....	24
2.4.2.	Modelo de Moller-Rarey-Ramjugernath (MM)	25
2.4.3.	Modelo de Ceriani-Gani-Liu (MC)	25
2.4.4.	Modelo de Asher-Pankow (MAP).....	26
2.4.5.	Modelo de Pankow-Asher (MPA).....	27
2.5.	Princípio dos Estados Correspondentes	27
2.5.1.	Modelo de Reid-Prausnitz-Sherwood (MRPS).....	29
2.5.2.	Modelo de Lee-Kesler (MLK)	29
2.5.3.	Modelo de Ambrose-Walton (MAW)	30
2.5.4.	Modelo de Edalat-Johmeri-Mansoori (MEJM).....	31
2.5.5.	Modelo de Riedel (MR).....	31
2.5.6.	Modelo de Vetere (MV)	32
2.5.7.	Modelo de Ambrose-Patel (MAP')	33
2.5.8.	Modelo de Gómez-Thodos (MGT)	34
2.5.9.	Modelo de Frost-Kalkwarf-Thodos (MFKT).....	35
2.5.10.	Modelo de Riedel-Plank-Miller (MRPM)	36
3.	METODOLOGIA.....	37

3.1.	Desenvolvimento do banco de dados	37
3.2.	Refinamento do Banco de Dados	41
3.3.	Obtenção do Fator Acêntrico	44
3.4.	Análise estatística dos modelos.....	44
3.5.	Análise Comparativa das Correlações de Antoine	51
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1.	Regressão dos Parâmetros de Antoine.....	52
4.2.	Análise de modelos para estimativa da pressão de vapor.....	55
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	58
	REFERÊNCIAS	59

1. INTRODUÇÃO

1.1. Justificativa

A utilização de ácidos graxos é comum em diferentes setores da indústria, desde o farmacêutico, alimentício, agropecuário ao energético. A exemplo disso, tem-se: o ácido esteárico – aplicado à produção de plásticos e lubrificantes, o ácido hexadecanoico – envolvido em estudos como potencial componente de medicamentos para ação anticâncer (BHARATH *et al.*, 2021) – e ainda o ácido octanoico, o qual se trata de um líquido orgânico oleoso que ao reagir com a glicerina produz triglicerídeos a serem aplicados na indústria farmacêutica para encapsulamento de medicamentos e na indústria de cosméticos como emoliente de produtos (MAIAN, 2021). De forma mais geral, ácidos graxos também são usados na síntese de ésteres a serem aplicados como tensoativos na indústria do petróleo (SANTOS, 2015).

Em todos esses segmentos, a fim de gerar os produtos a serem comercializados, a simulação de processos desempenha um papel fundamental. Ela permite avaliar as transformações físicas e químicas que ocorrem nos equipamentos presentes ao longo de toda a cadeia produtiva.

Simular o funcionamento de um equipamento requer que sejam conhecidos os valores de algumas propriedades termodinâmicas e de transporte de substâncias neles envolvidas. Dentre as propriedades mais importantes para fins de simulação, destaca-se a pressão de vapor, que pode ser definida como a pressão de equilíbrio líquido-vapor de uma substância pura. Esta propriedade é muito aplicada em projetos de colunas de destilação e para o conhecimento de perfis de temperatura em processos em que há transferência de calor (GMEHLING *et al.*, 2019).

Com relação à obtenção dessa propriedade, há diferentes possibilidades. A primeira alternativa é a realização de experimentos com as espécies de interesse para sua obtenção, o que pode ser oneroso do ponto de vista técnico-econômico-temporal. A exemplo disso, tem-se os ácidos graxos, os quais são dificilmente obtidos na sua forma pura, o que prejudica a obtenção de suas propriedades pela via experimental. Por outro lado, tem-se a obtenção de dados experimentais para alguns ácidos graxos a partir de artigos científicos, trabalhos acadêmicos e banco de dados comerciais. No entanto, esses dados são limitados, uma vez que abrangem poucos compostos e cobrem condições limitadas de temperatura. Por conta disso, é necessário estimar dados de pressão de vapor para diferentes ácidos graxos de interesse industrial, o que pode ser feito a partir de modelos termodinâmicos disponíveis na literatura.

Existem diversos modelos termodinâmicos capazes de estimar as curvas “ P_{vap} vs T ” para uma substância. Por apresentarem uma boa solução de compromisso entre simplicidade e

exatidão, os modelos desenvolvidos a partir do Conceito de Contribuição de Grupos e os modelos baseados no Princípio dos Estados Correspondentes estão entre os mais difundidos em *softwares* comerciais (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001). Considerando que existem diversos modelos e que cada um deles pode ter limitações, torna-se fundamental definir o melhor modelo de estimativa a ser utilizado numa situação prática (CARLSON, 1996), o que é papel do Engenheiro Químico.

1.2. Escopo do Trabalho

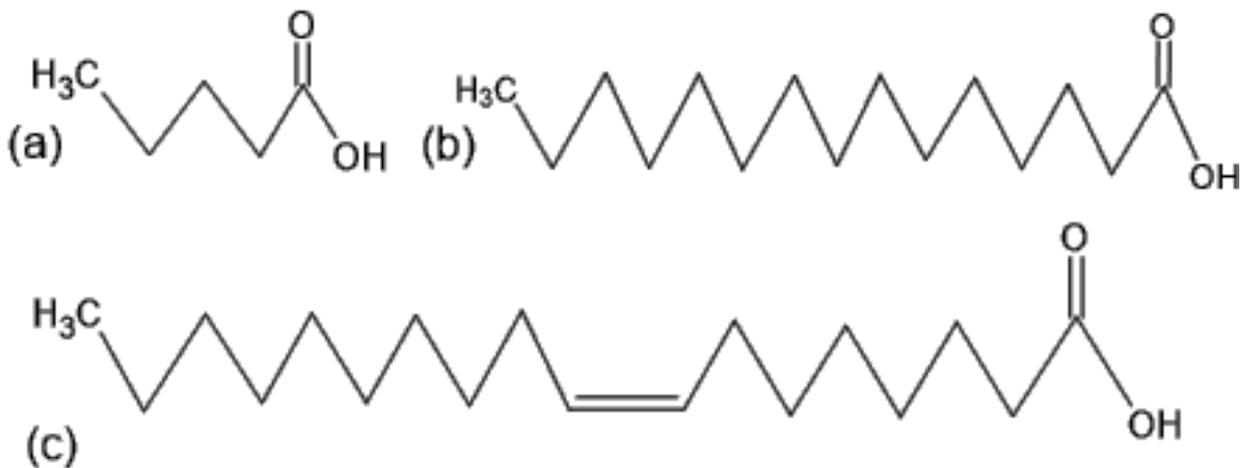
Este trabalho teve por objetivo avaliar 15 modelos termodinâmicos a fim de determinar qual o mais confiável para a estimativa da pressão de vapor de ácidos graxos, visando suprir a lacuna de dados que não foi determinada experimentalmente. Ao todo, foram estudados 16 modelos sendo eles: Nannoolal-Rarey-Ramjugernath (2008) (MN), Moller-Rarey-Ramjugernath (2008) (MM), Ceriani-Gani-Liu (2013) (MC), Asher-Pankow (2006) (MAP) e Pankow-Asher (2008) (MPA), os quais são baseados no Conceito de Contribuição de Grupos, além dos modelos de Reid-Prausnitz-Sherwood (1977) (RPS), Lee-Kesler (1975) (MLK), Ambrose-Walton (1989) (MAW), Edalat-Johmeri-Mansoori (1991) (MEJM), Riedel (1954) (MR), Vetere (1991) (MV), Ambrose-Patel (1984) (MAP'), Gómez-Thodos (1977, 1978) (MGT), Frost-Kalkwarf-Thodos (1963) (MFKT) e Riedel *et al.* (1963, 1964) (MR), que se baseiam no Princípio dos Estados Correspondentes.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Ácidos Graxos

Os ácidos graxos, ou melhor, ácidos carboxílicos alifáticos, são substâncias que podem ser separadas em diferentes categorias, sendo elas: ácidos graxos voláteis, ácidos graxos, ácidos graxos de cadeia longa e ácidos graxos de cadeia muito longa. O que determina essa classificação é a quantidade de carbonos presentes na molécula, que é de 1 a 5, 6 a 24, 25 a 40 e maior que 40 carbonos, respectivamente. A fórmula geral para os compostos saturados dessa classe é tida como $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, sendo, portanto, formados por uma maior parte apolar e uma pequena parte polar na molécula, a qual é tida pela presença do grupo funcional ácido carboxílico. Alguns ácidos a serem aqui trabalhados estão demonstrados na Figura 2.1 (BRONDZ, 2004).

Figura 2.1 – (a) Ácido Pentanoico; (b) Ácido Palmítico; (c) Ácido Oleico.



Fonte: Do autor (2021).

Há muito tempo esses compostos já são utilizados, há, por exemplo registros em escritos históricos da guerra de Roma com Hannibal e dos Fenícios que fizeram sabão pelo aquecimento de gordura animal ou óleo vegetal (BRONDZ, 2004).

Nesse contexto, hoje se sabe que os sais básicos de ácidos graxos são obtidos a partir da hidrólise de óleos e gorduras (BRONDZ, 2004) e isso não finda a utilidade dos compostos aqui estudados. Os ácidos graxos são utilizados de diferentes formas e para diferentes aplicações, a variar de acordo com a cadeia carbônica pela qual são formados. Algumas de suas aplicabilidades estão expostas na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Aplicações de alguns ácidos graxos.



Fonte: Do autor (2021).

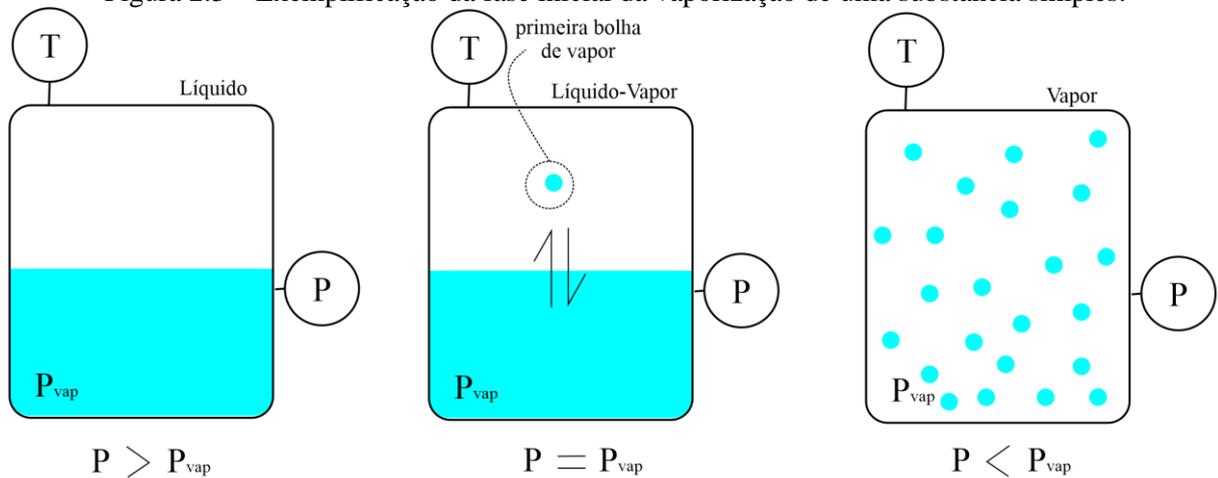
2.2. Pressão de Vapor

A pressão de vapor é uma das propriedades mais importantes para o projeto, simulação e otimização de processos (NANNOOLAL, 2006). Isso, tanto por ser aplicável na modelagem de equipamentos, como reatores, caldeiras e trocadores de calor, quanto por ser necessária para cálculo de outras propriedades termodinâmicas relevantes a nível de simulação, como a entalpia de vaporização (GMEHLING et al., 2019).

A pressão de vapor, também chamada de pressão de saturação, é a pressão da substância na qual ela se encontra no estado de equilíbrio líquido-vapor. Nesse estado, a substância se encontra na pressão na qual se inicia o processo de vaporização ou o processo de condensação, dependendo do sentido da análise do sistema. Esse estado está demonstrado na Figura 2.3 de forma simplificada. No caso, uma substância hipotética está em um recipiente e o conjunto é o sistema de análise. Esse sistema se encontra na condição T de temperatura, nela, a substância líquida apresenta uma certa agitação molecular que é proporcional a pressão da matéria. Quando a energia desse fluido é tal que se iguala à força de compressão do meio, tem-se o equilíbrio líquido-vapor, um estado instável, no qual o sistema inicia o processo de vaporização. Nesse momento, o sistema é líquido e vapor, simultaneamente, tendo sido formada a primeira bolha de vapor. Isso pode ser observado na Figura 2.3. Caso haja alguma perturbação nesse sistema,

como uma variação de temperatura, o sistema deixa de ser líquido-vapor e passa a ser somente líquido ou somente vapor, no caso da diminuição e do aumento de T , respectivamente.

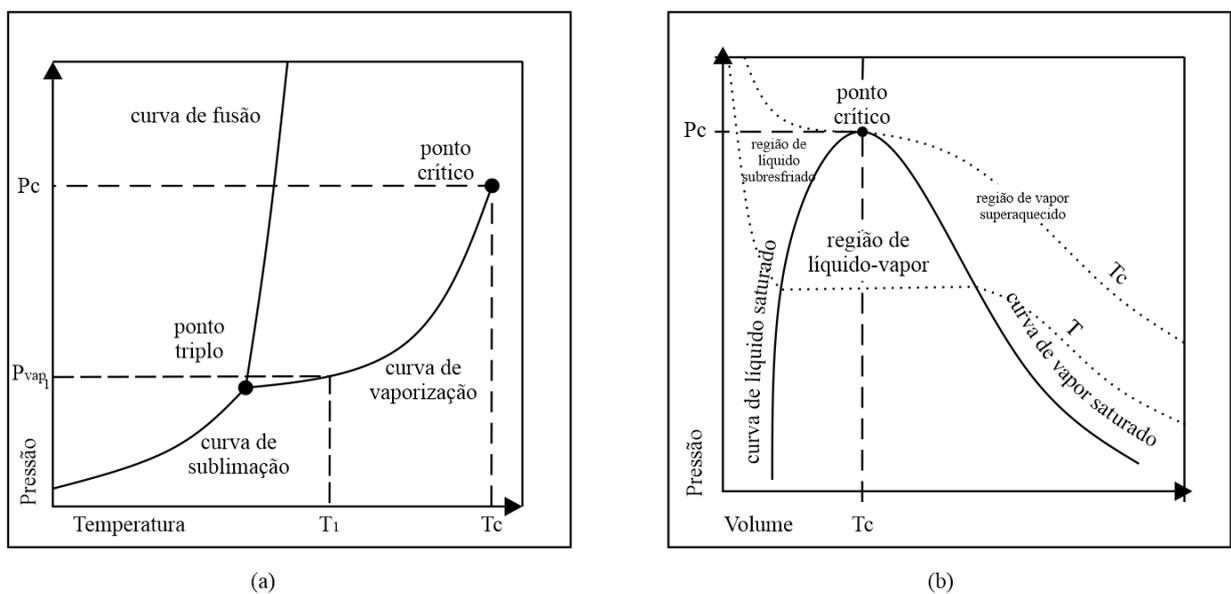
Figura 2.3 – Exemplificação da fase inicial da vaporização de uma substância simples.



Fonte: Do autor (2021).

É importante ressaltar que a curva de pressão de vapor de uma substância se estende desde o ponto triplo até o ponto crítico (GMEHLING et al., 2019). Ela pode ser representada em diferentes diagramas, sendo os mais comuns: P vs T e P vs V para as aplicações termodinâmicas, os quais podem ser observados a título de exemplificação na Figura 2.4.

Figura 2.4 – (a) Diagrama P vs T para uma substância; (b) Diagrama P vs V para uma substância.



Fonte: Do autor (2021).

2.2.1. Equação de Clausius-Clapeyron

Um dos mais importantes equacionamentos para a descrição do comportamento da pressão de vapor é conhecido como Clausius-Clapeyron. A partir do equacionamento proposto por eles foi possível a obtenção de uma série de correlações e modelos.

A fim de compreender melhor o seu desenvolvimento, pensa-se sobre uma substância pura contida em um cilindro-pistão, em um estado de equilíbrio líquido-vapor. Nesse momento, no interior do cilindro coexistem duas fases, as quais, apesar de estarem sob a mesma temperatura T e pressão P_{vap} , possuem dados de propriedades extensivas molares ou mássicas, e ainda entalpia, energia interna e entropia consideravelmente diferentes. Isso não ocorre para a energia livre de Gibbs G que é a mesma para as duas fases e é nessa igualdade que o equacionamento se apoia (SMITH; NESS; ABBOTT, 2005).

Quando esse sistema sofre uma variação de temperatura e permanece na condição de equilíbrio a igualdade citada se mantém também na sua forma derivada, como descreve a Equação (2.1), e, pela substituição da definição de Energia Livre de Gibbs, descrita pela Equação (2.2), na Equação anterior, é obtida a Equação (2.3). Ela pode ser rearranjada de forma a obter a Equação (2.4) (SMITH; NESS; ABBOTT, 2005).

$$dG^l = dG^v \quad (2.1)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (2.2)$$

$$V^l dP_{vap} - S^l dT = V^v dP_{vap} - S^v dT \quad (2.3)$$

$$\frac{dP_{vap}}{dT} = \frac{S^l - S^v}{V^l - V^v} = \frac{\Delta S^{lv}}{\Delta V^{lv}} \quad (2.4)$$

Na Equação anterior, os sobrescritos l e v se referem aos estados líquido e gasoso, respectivamente. Assim os termos ΔS^{lv} e ΔV^{lv} representam variações quando quantidades da espécie química pura na fase líquida são transferidas para a fase vapor a uma condição constante de T e P . O termo ΔS^{lv} pode ser substituído pela simplificação da definição de entalpia, descrita na Equação (2.5), simplificada com essas considerações e separação de variáveis, de forma a gerar a Equação (2.6), que é a Equação de Clapeyron.

$$dH = TdS + VdP \quad (2.5)$$

$$\frac{dP_{vap}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{T \Delta V^{lv}} \quad (2.6)$$

Considerando o caso do equilíbrio líquido-vapor em que o volume molar do líquido é desprezível se comparado ao do vapor, avaliamos a região bifásica longe do ponto crítico (KORETSKY, 2012). Por essa consideração, $V^l \ll V^v$, o termo ΔV^{lv} pode ser simplificado para V^v .

Em seguida, considera-se que o vapor se comporta como gás ideal. Assim, tem-se que o volume molar é descrito pela lei dos gases ideais representada na Equação (2.7). Assim, a Equação de Clapeyron pode ser reorganizada. Isso dá origem a Equação de Clausius-Clapeyron, (2.9). O equacionamento anterior assume a forma (2.4) sob a consideração de que a entalpia de vaporização é independente da temperatura.

$$P V^v = R T \quad (2.7)$$

$$\frac{dP_{vap}}{dT} = \frac{P_{vap} \Delta H^{lv}}{R T^2} \quad (2.8)$$

$$d \ln P_{vap} = - \frac{\Delta H^{lv}}{R} d \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.9)$$

$$\ln P_{vap} = \text{const} - \frac{\Delta H^{lv}}{RT} \quad (2.10)$$

Segundo Koretsky (2007), a Equação anterior pode ser utilizada somente em intervalos limitados de temperatura uma vez que a entalpia de vaporização diminui com o aumento da temperatura. Porém, o erro das suposições de volume do líquido saturado desprezível e vapor se comportando como gás ideal compensam a aproximação para chegar ao último equacionamento e a aplicação da Equação se dá num intervalo maior que o esperado.

2.2.2. Equação de Antoine

Similar à Equação proposta por Clausius-Clapeyron, mas adicionada de um parâmetro, tem-se a Equação de Antoine descrita como (2.11). Ela é, claramente, similar à Equação proposta por Clausius-Clapeyron, e por refletir a física básica do fenômeno que descreve, tende a gerar resultados melhores.

$$\log_{10}(P_{vap}[\text{bar}]) = A - \left(\frac{B}{T[\text{K}] + C}\right) \quad (2.11)$$

Nela são observados os parâmetros A, B e C, os quais são específicos para cada substância e têm seus valores restringidos por alguns critérios sugeridos por Gmehling *et al.* (2012).

O primeiro desses critérios é que o coeficiente angular da curva da pressão de vapor em função da temperatura deverá ser sempre positivo. Isso, uma vez que P_{vap} aumenta com o aumento de T. Uma análise matemática é válida e está demonstrada Figura 2.5.

Figura 2.5 – Critério para restrição do parâmetro B na Equação de Antoine

Propriedade de Logaritmo

$$\ln x = \frac{\log x}{\log e}$$

$$\ln P_{vap} = \frac{\log P_{vap}}{\log e} = \frac{1}{\log e} \left(A - \frac{B}{T+C} \right) = \left(\frac{A}{\log e} - \frac{\frac{B}{\log e}}{T+C} \right) = \left(A' - \frac{B'}{T+C} \right)$$

$$\frac{d \ln P_{vap}}{dT} = \frac{B'}{(T+C)^2}$$

Assim, para que a igualdade seja válida $B' > 0$, logo, $B > 0$.

A pressão de vapor aumenta com a temperatura, logo esse termo é positivo.

Devido ao quadrado neste termo, ele será sempre positivo.

Fonte: Do autor (2021).

Além disso, ao se tratar de compostos não associativos, a derivada da entalpia de vaporização com respeito à temperatura, deve ser inferior a 0, o que impacta diretamente na restrição de que o parâmetro C também deve assumir um valor negativo, como ilustrado pela Figura 2.6.

Figura 2.6 - Critério para a restrição do para parâmetro C da Equação de Antoine.

$$\Delta H^{lv} = RT^2 \frac{d \ln P_{vap}}{dT} = RT^2 \frac{B'}{(T + C)^2}$$

$$\frac{d \Delta H^{lv}}{dT} = \frac{2RTB'C}{(T + C)^2}$$

Esse termo é menor que 0

Esse termo é sempre positivo

Esse valor é maior que 0

Logo, C < 0

Fonte: Do autor (2021).

Por fim, sendo $T = -C$ um pólo na Equação de Antoine, a temperatura de aplicação da Equação deve ser muito maior que o valor desse parâmetro em magnitude.

2.3. Estimativa de Propriedades

Dados de propriedades termodinâmicas são essenciais na simulação de qualquer processo químico. Segundo os autores Poling, Prausnitz e O'Connell (2001), sempre que possível, é preferível a obtenção de propriedades de forma experimental. No entanto, esse é um processo que não é usual a nível de aplicações em indústrias, uma vez que a realização de ensaios experimentais envolve disponibilidade de tempo e nem sempre é viável em situações práticas ocorrendo em usinas ou fábricas em operação. Além disso, os compostos para os quais se deseja obter a propriedade de interesse podem não ser tão facilmente obtidos na forma pura, o que eleva o custo dessa etapa e é o caso dos ácidos graxos (EVANGELISTA, 2018).

Uma vez que existem tais barreiras para a obtenção das propriedades pela via experimental, tem-se a necessidade de aplicar equacionamentos que estimem o valor desses dados em um nível de exatidão aceitável para cálculos de Engenharia. Ao longo dos anos, foram desenvolvidos diferentes modelos termodinâmicos para estimar curvas P_{vap} vs T de ácidos graxos. Esses são capazes de gerar resultados em toda a extensão da curva de pressão de vapor com

base em propriedades como pressão crítica (P_c), temperatura crítica (T_c), temperatura normal de ebulição (T_b), massa molar (M) e fator acêntrico de Pitzer (ω) (KORETSKY, 2012).

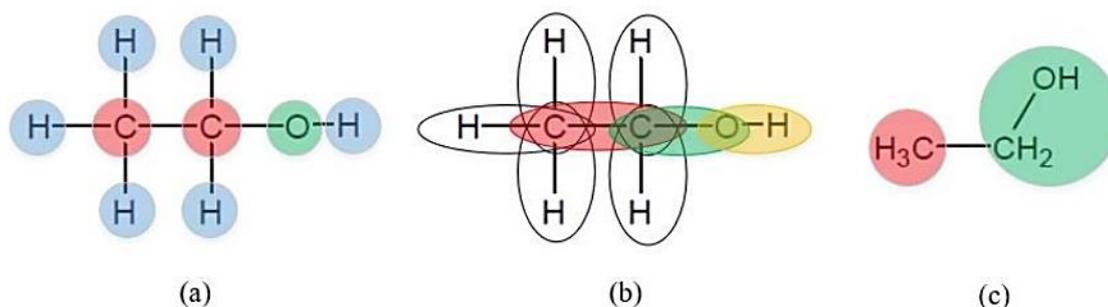
Em geral, esses modelos são estruturados com base em duas metodologias, sendo elas a Conceito de Contribuição de Grupos e o Princípio dos Estados Correspondentes. Ambas as metodologias serão detalhadas nos tópicos a seguir.

2.4. Conceito de Contribuição de Grupos

O Conceito de Contribuição de Grupos consiste em fragmentar a molécula em pequenos grupos e a partir das informações para esses grupos, estimar a propriedade de interesse (NANNOOLAL, 2006). Isso, porque os átomos que constituem uma molécula e as ligações entre cada um deles determinam, as forças atuantes na molécula e impactam diretamente no seu comportamento (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001).

Na Figura 2.7 é possível observar como as moléculas podem ser fragmentadas em diferentes níveis e quanto mais características são abordadas para a escolha dos grupos, melhor tende a ser a estimativa para a propriedade a ser calculada (WU; SANDLER, 1991). Para o Nível 0, a molécula é dividida em seus átomos e desta forma despreza as ligações químicas entre eles o que afeta a exatidão das estimativas realizadas nessa fragmentação. Já para o Nível 1, há a consideração das ligações químicas, porém observa-se são necessários muitos grupos para compor a molécula. Por fim, para a fragmentação em Nível 3, baseia-se nos grupos funcionais que compõem a molécula, o que leva em consideração as ligações químicas sem a necessidade de um número excessivo de fragmentos. Conseqüente, é a fragmentação utilizada na maior parte dos modelos a serem avaliados neste trabalho.

Figura 2.7 – (a) Aplicação do CCG – Nível 0; (b) Aplicação do CCG – Nível 1; (c) Aplicação do CCG – Nível 2.



Fonte: Evangelista (2018).

É importante ressaltar que pensando na aplicação industrial a separação de moléculas no menor número possível de grupos funcionais é preferível, uma vez que minimiza o esforço computacional e aumenta a velocidade de operação dos *softwares* (EVANGELISTA, 2018).

2.4.1. Modelo Nannoolal-Rarey-Ramjugernath (MN)

Segundo os autores Nannoolal, Rarey e Ramjugernath, (2008), têm-se os seguintes equacionamentos.

$$P_{vap} = 10^{(4,1012+dB)\left(\frac{T_{br}^{-1}}{-0,125+T_{br}}\right)} \quad (2.12)$$

$$dB = \sum_i N_i dB_i + GI - 0,176055 \quad (2.13)$$

$$GI = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \frac{C_{i-j}}{m-1} \quad (2.14)$$

Neles, P_{vap} é a pressão de vapor da substância; T_{br} é a temperatura no ponto normal de ebulição reduzida dada por T_b/T_c e T_r é a temperatura reduzida dada por T/T_c . Em ambas as situações, T_c é a temperatura crítica; N_i é o número de grupos “i” existentes na molécula; n é o número de átomos presentes na molécula (com exceção dos átomos de hidrogênio) e m é o número total de interações entre grupos na molécula, enquanto GI é um parâmetro do modelo que considera as interações entre grupos e C_{i-j} é o parâmetro de interação entre os grupos “i” e “j”; dB_i é a contribuição do grupo “i” e dB é a variável do modelo que considera a contribuição de todos os grupos e respectivas interações moleculares (NANNOOLAL; RAREY; RAMJUGERNATH, 2008).

No trabalho original, os autores propuseram um total de 212 grupos funcionais capazes de representar uma grande variedade de compostos orgânicos não eletrolíticos. Eles testaram o modelo utilizando um banco de dados comercial de mais de 1600 componentes e 70498 dados. Considerando o banco de dados avaliado pelos autores, eles reportaram um erro médio de 0,7% (NANNOOLAL; RAREY; RAMJUGERNATH, 2008).

2.4.2. Modelo de Moller-Rarey-Ramjugernath (MM)

Os autores Moller, Rarey e Ramjugernath, (2008) desenvolveram os seguintes equacionamentos para a estimativa da pressão de vapor:

$$P_{vap} = \left\{ \exp \left[B' \frac{T-T_b}{T+2,65-\left(\frac{T_b^{1,485}}{135}\right)} + D' \ln \left(\frac{T}{T_b} \right) \right] \right\} \quad (2.15)$$

$$B' = A + \sum_{i=1}^m \vartheta_i dB_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n GI_{i-j} \quad (2.16)$$

$$D' = D + \left(\frac{1}{n} \right) \sum_{i=1}^m \vartheta_i dE_i \quad (2.17)$$

Neles, P_{vap} é a pressão de vapor; N_i e N_j é o número de vezes que os grupos “i” e “j” aparecem na molécula; n e m são o número de átomos diferentes de hidrogênio e número de grupos funcionais presentes na molécula, respectivamente; GI é um parâmetro que considera as interações entre os grupos; T é a temperatura e T_b é a temperatura no ponto normal de ebulição; A , B , B' , D e D' são parâmetros de cálculo do modelo; ϑ_i é o número de vezes que o grupo “i” aparece na molécula; dE_i e dB_i são as contribuições de cada grupo funcional para o cálculo da pressão de vapor (MOLLER; RAREY; RAMJUGERNATH, 2008).

O modelo desenvolvido por Moller e seus colaboradores é muito similar ao anterior, difere apenas pela atualização de algumas fragmentações e pela quantidade de 204 grupos presentes neste modelo. Ele é específico para compostos orgânicos não-eletrolíticos e se baseou em um banco de dados composto por mais de 2332 componentes e 113888 dados experimentais. Os autores reportam um erro médio de 5% (MOLLER; RAREY; RAMJUGERNATH, 2008).

2.4.3. Modelo de Ceriani-Gani-Liu (MC)

Os autores Ceriani, Gabi e Liu (2013) geraram os seguintes equacionamentos para o cálculo de pressão de vapor:

$$P_{vap} = \exp \left\{ A + \frac{B}{T} + C[\ln(T)] \right\} \quad (2.18)$$

$$A = \sum_i N_i (A_{1i} + MA_{2i}) + (s_0 + N_{cs}s_1) + \alpha(f_0 + N_c f_1) \quad (2.19)$$

$$B = \sum_i N_i (B_{1i} + MB_{2i}) + \beta(f_0 + N_c f_1) \quad (2.20)$$

$$C = \sum_i N_i (C_{1i} + MC_{2i}) \quad (2.21)$$

Neles, P_{vap} é a pressão de vapor; N_i é o número de vezes que o grupo “i” aparece na molécula; N_{cs} é o número de carbonos da parte alcoólica dos ésteres; N_c é o número total de carbonos na molécula; s_0 , s_1 , f_0 e f_1 são constantes que descrevem a dependência de classe; α e β são constantes; M e T são a massa molecular e a temperatura, respectivamente (CERIANI; GANI; LIU, 2013), e A , B e C são parâmetros da Equação da pressão de vapor.

Este modelo foi desenvolvido por Ceriani-Gani-Liu com uma peculiaridade interessante sob a ótica deste trabalho, sendo ela a incorporação de óleos, gorduras e biocombustíveis como substâncias de teste. Entre esses compostos, foram utilizados ácidos graxos (CERIANI; GANI; LIU, 2013).

Os autores reportam neste modelo um erro médio de cálculo de aproximadamente de 7,3% para ácidos graxos, sendo considerados apenas 8 grupos funcionais para fragmentação das moléculas.

2.4.4. Modelo de Asher-Pankow (MAP)

Os autores Asher e Pankow (2006) desenvolveram os seguintes equacionamentos para estimar a pressão de vapor:

$$RT \ln P_{vap} = \sum_{k=1}^N v_{k,i} \Delta g_k + RT \sum_{k=1}^N v_{k,i} \ln (\Gamma_{k,i}) \quad (2.22)$$

$$\Delta g'_k = \frac{A_{k,1}}{T} + A_{k,2} + A_{k,3}T + A_{k,4} \ln (T) \quad (2.23)$$

Neles P_{vap} é a pressão de vapor; T é a temperatura; R é a constante dos gases ideais; $v_{k,i}$ é o número de grupo do tipo “k”; N é o número total de grupos funcionais existentes na molécula; Δg_{MAP_k} é a diferença, na temperatura T, entre a energia molar livre do grupo “k” no estado líquido puro e quanto como gás ideal a 1atm; $\ln(\Gamma_{k,i})$ é um termo calculado a partir das equações do modelo e $A_{k,1}$ - $A_{k,4}$ são parâmetros específicos do modelo para cada grupo funcional (ASHER; PANKOW, 2006).

No trabalho original, os autores apontam que os parâmetros foram regredidos com base em dados experimentais de 39 alcenos, 26 compostos aromáticos e 81 compostos saturados de

diferentes funções orgânicas. Além disso, foram disponibilizados 24 grupos funcionais para a fragmentação das moléculas (ASHER; PANKOW, 2006).

2.4.5. Modelo de Pankow-Asher (MPA)

Os autores Pankow e Asher, (2008) desenvolveram os seguintes equacionamentos para esse modelo:

$$P_{vap} = 10^{[b_0(T) + \sum_{i=1}^{NG} N_i b_i(T)]} \quad (2.24)$$

$$b_i(T) = \frac{B_{1,i}}{T} + B_{2,i} + B_{3,i}T + B_{4,i}[\ln(T)] \quad (2.25)$$

Neles, P_{vap} é a pressão de vapor; N_i é o número de vezes que o grupo “i” aparece na molécula; NG é o número de grupos funcionais do modelo existentes na molécula; $b_0(T)$ inclui constantes a serem obtidas por regressão, enquanto $b_i(T)$ é calculado a partir de constantes tabeladas para cada um dos grupos funcionais existentes na fragmentação da molécula; T é a temperatura (PANKOW; ASHER, 2008), e $B_{1,i}$, $B_{2,i}$, $B_{3,i}$ e $B_{4,i}$ são parâmetros de cálculo para cada um dos grupos funcionais.

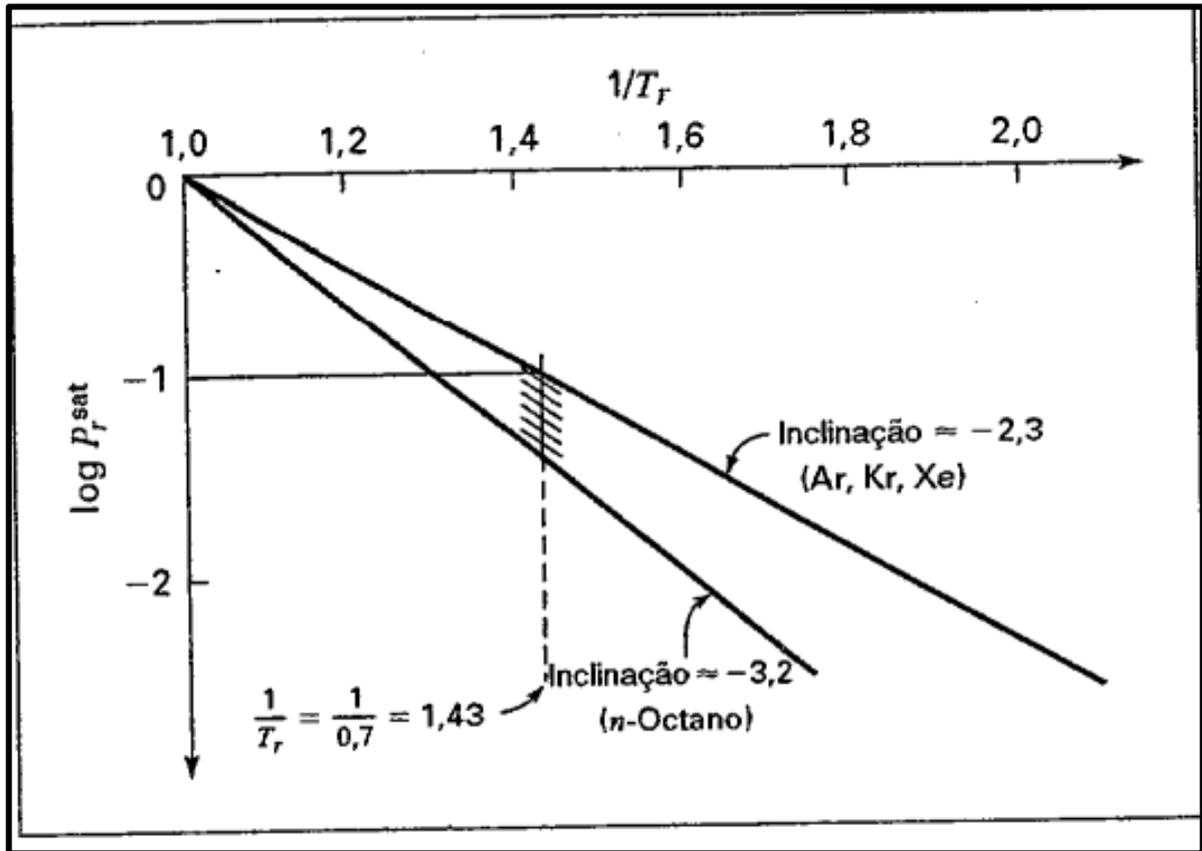
Os autores desenvolveram esse modelo com base no estudo de 184 compostos, em sua maioria, compostos saturados e aromáticos. Foram disponibilizados 30 grupos funcionais para a fragmentação das moléculas (PANKOW; ASHER, 2008).

2.5. Princípio dos Estados Correspondentes

De acordo com o Princípio dos Estados Correspondentes (PEC), fluidos quando submetidos as mesmas condições de temperatura e volume reduzidos possuem aproximadamente o mesmo valor para o fator de compressibilidade reduzido (WU; SANDLER, 1991).

Para fluidos simples como Ar, Xe e Kr, observa-se que se encontram sobre a mesma linha ao gerar um gráfico de $\log P_{vap,r}$ vs $1/T_r$ e essa linha passa pelo ponto $T_r = 0,7$ quando $\log P_{vap,r} = -1$ (SMITH; NESS; ABBOTT, 2005).

Figura 2.8 – Curva de $\log P_{vap,r}$ vs $(1/T_r)$ para Ar, Kr, Xe e n-octano.



Fonte: Smith et al. (2007).

Para a aplicação dessa teoria a compostos de maior complexidade um outro parâmetro deve ser adicionado aos equacionamentos, sendo ele o fator acêntrico de Pitzer (ω) apresentado na Equação (2.26):

$$\omega \equiv -1,0 - \log (P_{vap,r})_{T_r=0,7} \quad (2.26)$$

em que $P_{vap,r}$ é a pressão de vapor reduzida dada por P_{vap}/P_c quando T_r , que é a temperatura reduzida dada por T/T_c , equivale a 0,7. Esse fator representa o afastamento da reta de compostos mais complexos para a reta gerada no caso dos fluidos monoatômicos citados (SMITH; NESS; ABBOTT, 2005).

A aplicação desse princípio na termodinâmica para estudar o comportamento PVT de substâncias tornou possível a construção de modelos para estimativas de diversas propriedades (EVANGELISTA, 2018).

2.5.1. Modelo de Reid-Prausnitz-Sherwood (MRPS)

Os autores Reid, Prausnitz e Sherwood, (1977) geraram a equação a seguir para a estimativa da pressão de vapor:

$$P_{vap} = P_c \left\{ \exp \left[\left(\frac{T_{br} \ln P_c}{1 - T_{br}} \right) \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \right] \right\} \quad (2.27)$$

em que P_{vap} é a pressão de vapor da substância e é dada na mesma unidade de P_c , a qual é a pressão crítica, neste caso as pressões precisam ser expressas em [bar]. T_{br} é a temperatura no ponto normal de ebulição reduzida dada por T_b/T_c e T_r é a temperatura reduzida dada por T/T_c , em ambas as situações T_c é a temperatura crítica (REID; PRAUSNITZ; SHERWOOD, 1977).

O equacionamento gerado assume que entre os pontos $(T, P_{vap}) = (T_c, P_c)$ e $(T, P_{vap}) = (T_b, 1,01325 \text{ bar})$ o logaritmo neperiano da pressão de vapor é descrito como uma reta. Isso, porém, não é verdade para muitas substâncias o que é uma grande limitação. Em contrapartida, foram observados bons resultados principalmente para compostos apolares (EVANGELISTA, 2020).

2.5.2. Modelo de Lee-Kesler (MLK)

Os autores Lee e Kesler, (1975) desenvolveram os seguintes equacionamentos:

$$P_{vap} = P_c \{ \exp[f_0 + \omega f_1] \} \quad (2.28)$$

$$f_0 = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862[\ln(T_r)] + 0,169347T_r^6 \quad (2.29)$$

$$f_1 = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721[\ln(T_r)] + 0,43577T_r^6 \quad (2.30)$$

$$\omega = \frac{\left\{ -\ln(P_c) - 5,92714 + \left(\frac{6,09648}{T_{br}} \right) + 1,28862[\ln(T_{br})] - 0,169347(T_{br})^6 \right\}}{\left\{ 15,2518 - \left(\frac{15,6875}{T_{br}} \right) - 13,4721[\ln(T_{br})] + 0,43577(T_{br})^6 \right\}} \quad (2.31)$$

neles, P_{vap} e ω são a pressão de vapor do composto e o fator acêntrico de Pitzer; T_r é a temperatura reduzida dada por T/T_c e T_{br} é a temperatura no ponto normal de ebulição reduzida dada

por T_b/T_c , em ambas as situações T_c é a temperatura crítica. Todos os dados de temperatura devem ser inseridos nos equacionamentos em [K] enquanto P_c , que é a pressão crítica, pode ser utilizada em qualquer unidade (LEE; KESLER, 1975).

Os autores do modelo indicam que erros entre 1% e 2% são esperados para hidrocarbonetos e compostos pouco polares quando a temperatura na qual se quer estimar a pressão de vapor está entre T_b e T_c (EVANGELISTA, 2020). É indicado que o fator acêntrico de Pitzer estimado pela correlação do método seja utilizado para minimizar o erro da estimativa (REID; PRAUSNITZ; SHERWOOD, 1977).

2.5.3. Modelo de Ambrose-Walton (MAW)

Os seguintes equacionamentos foram desenvolvidos pelos autores Ambrose e Walton, (1989):

$$P_{vap} = P_c \{ \exp[f_0 + \omega f_1 + \omega^2 f_2] \} \quad (2.32)$$

$$f_0 = \frac{-5,97616(1-T_r) + 1,29874[(1-T_r)^{1,5}] - 0,60394[(1-T_r)^{2,5}] - 1,06841[(1-T_r)^5]}{T_r} \quad (2.33)$$

$$f_1 = \frac{-5,03365(1-T_r) + 1,11505[(1-T_r)^{1,5}] - 5,41217[(1-T_r)^{2,5}] - 7,46628[(1-T_r)^5]}{T_r} \quad (2.34)$$

$$f_2 = \frac{-0,64771(1-T_r) + 2,41539[(1-T_r)^{1,5}] - 4,26979[(1-T_r)^{2,5}] + 3,25259[(1-T_r)^5]}{T_r} \quad (2.35)$$

$$\omega = - \frac{[\ln(\frac{P_c}{1,01325}) + f_{3MAW}]}{f_{4MAW}} \quad (2.36)$$

$$f_3 = \frac{-5,97616(1-T_{br}) + 1,29874[(1-T_{br})^{1,5}] - 0,60394[(1-T_{br})^{2,5}] - 1,06841[(1-T_{br})^5]}{T_{br}} \quad (2.37)$$

$$f_4 = \frac{-5,03365(1-T_{br}) + 1,11505[(1-T_{br})^{1,5}] - 5,41217[(1-T_{br})^{2,5}] - 7,46628[(1-T_{br})^5]}{T_{br}} \quad (2.38)$$

neles, P_{vap} e ω são a pressão de vapor do composto e o fator acêntrico de Pitzer; T_r é a temperatura reduzida dada por T/T_c e T_{br} é a temperatura no ponto normal de ebulição reduzida dada por T_b/T_c (em ambas as situações T_c é a temperatura crítica), e P_c é a pressão crítica. Os dados de temperatura devem ser utilizados em [K] enquanto P_c , que é a pressão crítica, pode ser utilizada em qualquer unidade (AMBROSE; WALTON, 1989).

A aplicabilidade desses equacionamentos apresenta um melhor desempenho para alcanos já que o modelo foi desenvolvido com uma base de dados dessa classe de compostos. No entanto, ele pode ser aplicado para outros tipos. Os autores citam que f_1 contribui para que a estimativa em condições mais baixas de temperatura sejam mais exatas. Isso é mais efetivo no caso de compostos que apresentam um alto valor de fator acêntrico (EVANGELISTA, 2020).

2.5.4. Modelo de Edalat-Johmeri-Mansoori (MEJM)

Para esse modelo, os autores Edalat, Johmeri e Mansoori (1991) estabeleceram os seguintes equacionamentos:

$$P_{vap} = P_c \left\{ \exp \left[\frac{a(1-T_r) + b(1-T_r)^{1,5} + c(1-T_r)^3 + d(1-T_r)^6}{T_r} \right] \right\} \quad (2.39)$$

$$a = -6,1559 - 4,0855\omega \quad (2.40)$$

$$b = 1,5737 - 1,0540\omega - (4,4365 * 10^{-3})d \quad (2.41)$$

$$c = -0,8747 - 7,8874\omega \quad (2.42)$$

$$d = (-0,4893 - 0,9912\omega + 3,1551\omega^2)^{-1} \quad (2.43)$$

neles, P_{vap} e ω são a pressão de vapor do composto e o fator acêntrico de Pitzer. T_r ; P_c é a pressão crítica (EDALAT; B.; MANSOORI, 1993), enquanto a , b , c e d são parâmetros de cálculo do modelo.

2.5.5. Modelo de Riedel (MR)

Segundo Riedel, (1954) têm-se os seguintes equacionamentos para a estimativa da pressão de vapor:

$$P_{vap} = P_c \left\{ \exp \left[A - \frac{B}{T_r} + C[\ln(T_r)] + DT_r^6 \right] \right\} \quad (2.44)$$

$$A = -35Q \quad (2.45)$$

$$B = -36Q \quad (2.46)$$

$$C = 42Q + \alpha_c \quad (2.47)$$

$$D = -Q \quad (2.48)$$

$$Q = K(3,758 - \alpha_c) \quad (2.49)$$

$$\alpha_c = \frac{[3,758\psi_b 0,0838 + \ln(\frac{P_c}{1,01325})]}{[0,0838\psi_b - \ln(T_{br})]} \quad (2.50)$$

$$\psi_b = -35 + \frac{36}{T_{br}} + 42[\ln(T_{br})] - T_{br}^6 \quad (2.51)$$

em que, P_{vap} é a pressão de vapor do composto. T_r é a temperatura reduzida e T_{br} é a temperatura no ponto normal de ebulição e P_c é a pressão crítica. Todas as temperaturas devem ser utilizadas em [K], não há restrições para a unidade de pressão. É importante citar que K é uma constante empírica que possui seu valor determinado como 0,0838 (RIEDEL, 1954). A , B , C , D , ψ_b , α_c e Q são parâmetros de cálculo do modelo. Em regiões de alta pressão na curva de $\ln P_{vap}$ vs $1/T$ pode haver pontos de inflexão, os quais podem ser capturados devido à presença do termo T_{br}^6 (EVANGELISTA, 2020).

2.5.6. Modelo de Vetere (MV)

Segundo Vetere (1991), têm-se os seguintes equacionamentos para a estimativa da pressão de vapor de compostos:

$$P_{vap} = P_c \left\{ \exp \left[A - \frac{B}{T_r} + C[\ln(T_r)] + DT_r^6 \right] \right\} \quad (2.52)$$

$$A = -35Q \quad (2.53)$$

$$B = -36Q \quad (2.54)$$

$$C = 42Q + \alpha_c \quad (2.55)$$

$$D = -Q \quad (2.56)$$

$$Q = K(3,758 - \alpha_c) \quad (2.57)$$

$$\alpha_c = \frac{[3,758\psi_b 0,0838 + \ln(\frac{P_c}{1,01325})]}{[K\psi_b - \ln(T_{br})]} \quad (2.58)$$

$$\psi_b = -35 + \frac{36}{T_{br}} + 42[\ln(T_{br})] - T_{br}^6 \quad (2.59)$$

$$K = B_1 + C_1 H \quad (2.60)$$

$$H = \frac{T_{br}[\ln(P_c)]}{1-T_{br}} \quad (2.61)$$

$$K = -0,008 + 0,14T_{br} \quad (2.62)$$

neles, P_{vap} é a pressão de vapor do composto; T_r é a temperatura reduzida e T_{br} é a temperatura no ponto normal de ebulição reduzida e P_c é a pressão crítica. B_1 e C_1 são constantes estabelecidas para quatro classes de compostos, sendo elas: não polares, ácidos, álcoois e glicóis. No caso da estimativa da pressão de vapor para compostos que não se encaixem em uma dessas classes é utilizada a última equação reportada nesta subseção. Em geral, isso é feito para compostos polares não associados, água e amônia (VETERE, 1991).

2.5.7. Modelo de Ambrose-Patel (MAP')

Segundo Ambrose e Patel (1984), têm-se os seguintes equacionamentos para a estimativa da pressão de vapor para compostos:

$$P_{vap} = P_c \left\{ \exp \left[\ln \left(P_{vap_r}^{(R1)} \right) + \frac{\omega - \omega^{(R1)}}{\omega^{(R2)} - \omega^{(R1)}} \left[\ln \left(P_{vap_r}^{(R2)} \right) - \ln \left(P_{vap_r}^{(R1)} \right) \right] \right] \right\} \quad (2.63)$$

$$\ln \left(P_{vap_r}^{(Ri)} \right) = \frac{a_i(1-T_r) + b_i(1-T_r)^{1,5} + c_i(1-T_r)^3 + d_i(1-T_r)^6}{T_r} \quad (2.64)$$

Para o primeiro par de fluidos de referência (Propano/Octano) tem-se:

$$\ln \left(P_{vap_r}^{(Ri)} \right) = \frac{-6,72219(1-T_r) + 1,33236(1-T_r)^{1,5} - 2,13868(1-T_r)^3 - 1,38551(1-T_r)^6}{T_r} \quad (2.65)$$

$$\ln \left(P_{vap_r}^{(Ri)} \right) = \frac{-7,91211(1-T_r) + 1,38007(1-T_r)^{1,5} - 3,80435(1-T_r)^3 - 4,50132(1-T_r)^6}{T_r} \quad (2.66)$$

Para o segundo par de fluidos de referência (Benzeno/Pentafluortolueno), tem-se:

$$\ln \left(P_{vap_r}^{(Ri)} \right) = \frac{-6,98273(1-T_r) + 1,33213(1-T_r)^{1,5} - 2,62863(1-T_r)^3 - 3,33399(1-T_r)^6}{T_r} \quad (2.67)$$

$$\ln \left(P_{vap_r}^{(Ri)} \right) = \frac{-8,05688(1-T_r) + 1,46673(1-T_r)^{1,5} - 3,82439(1-T_r)^3 - 2,78727(1-T_r)^6}{T_r} \quad (2.68)$$

em que $P_{vap,r}$ é a pressão de vapor reduzida do composto, dada por $P_{vap,r}/P_c$; T_r é a temperatura reduzida dada por T/T_c ; P_c e T_c são, em ordem, a pressão e a temperatura crítica; ω é o fator acêntrico de Pitzer. $R1$ e $R2$ denotam, respectivamente, o primeiro e o segundo fluido de cada par de fluidos de referência (AMBROSE; PATEL, 1984).

2.5.8. Modelo de Gómez-Thodos (MGT)

O equacionamento proposto por Gómez, Thodos (1977,1978) pode ser aplicado para compostos de diferentes classificações de acordo com certas particularidades demonstradas nos equacionamentos abaixo:

$$P_{vap} = P_c \left\{ \exp \left[\beta \left(\frac{1}{T_r^m} - 1 \right) + \gamma (T_r^7 - 1) \right] \right\} \quad (2.69)$$

$$a = \frac{1 - 1/T_{br}}{T_{br}^7 - 1} \quad (2.70)$$

$$b = \frac{1 - 1/T_{br}^m}{T_{br}^7 - 1} \quad (2.71)$$

$$H = \frac{T_{br} \left[\ln \left(\frac{P_c}{1,01325} \right) \right]}{1 - T_{br}} \quad (2.72)$$

Para componentes não polares:

$$\beta = -4,267 - \frac{221,79}{[H^{2,5} \exp(0,0384H^{2,5})]} + \frac{3,8126}{\exp(2272,44H^{-3})} + \Delta^* \quad (2.73)$$

$$m = 0,78425[\exp(0,089315H)] - \frac{8,5217}{\exp(0,74826H)} \quad (2.74)$$

$$\gamma = aH + b\beta \quad (2.75)$$

Para componentes polares:

$$m = 0,466T_c^{0,166} \quad (2.76)$$

$$\gamma = 0,08594\{\exp[(7,462 * 10^{-4})T_c]\} \quad (2.77)$$

Para água e álcoois:

$$m = 0,0052M^{0,29}T_c^{0,72} \quad (2.78)$$

$$\gamma = \left(\frac{2,464}{MW}\right)\{\exp[(9,8 * 10^{-6})MT_c]\} \quad (2.79)$$

Pode-se aplicar a seguinte Equação para as duas últimas categorias de compostos:

$$\beta = \frac{\gamma}{b} - \frac{aH}{b} \quad (2.80)$$

em que P_{vap} é a pressão de vapor; M é a massa molar; T_c é a temperatura crítica; P_c é a pressão crítica. T_{br} é a temperatura no ponto normal de ebulição reduzida; Δ^* é definido como 0 para componentes não polares, exceto Hélio, Hidrogênio e Neônio, para os quais essa variável assume os valores 0,41815, 0,19904 e 0,02319, respectivamente; a , b , H , β , γ e m são parâmetros de cálculo do modelo (GOMEZ-NIETO; THODOS, 1978; THODOS, 1977).

Os autores trabalharam com uma divisão do seu banco de dados experimentais nas classes de compostos citadas, o que permitiu a geração de equacionamentos para cada uma delas. É esperado um erro médio de 0,97% após o estudo de 6290 pontos experimentais de 113 compostos, entre os quais 95 são orgânicos e 18 são inorgânicos. Uma outra observação importante é que este modelo gera resultados com altos níveis de exatidão especialmente para compostos polares que formam ligações de hidrogênio (EVANGELISTA, 2020).

2.5.9. Modelo de Frost-Kalkwarf-Thodos (MFKT)

Segundo Frost, Kalwarf e Thodos, (1963), têm-se os seguintes equacionamentos:

$$\ln(P_{vap_r}) = B\left(\frac{1}{T_r} - 1\right) + C\ln(T_r) + \frac{27}{64}\left(\frac{P_{vap_r}}{T_{br}^2} - 1\right) \quad (2.81)$$

$$C = 0,7816B + 2,67 \quad (2.82)$$

$$B = \frac{\ln(P_c) + 2,67\ln(T_{br}) + 27/64\left[\left(\frac{1}{P_c T_{br}^2}\right) - 1\right]}{1 - 1/T_{br} - 0,7816\ln(T_{br})} \quad (2.83)$$

neles, P_{vap_r} é a pressão de vapor reduzida; T_r é a temperatura reduzida; T_{br} é a temperatura no ponto normal de ebulição reduzida e P_c é a pressão crítica; B e C são parâmetros de cálculo do modelo (THODOS, 1963).

2.5.10. Modelo de Riedel-Plank-Miller (MRPM)

Os equacionamentos desenvolvidos por Riedel, Plank e Miller (1963,1964) foram:

$$\ln(P_{vap}) = -\frac{G}{T_r} [1 - T_r^2 + k(3 + T_r)(1 - T_r)^3] \quad (2.84)$$

$$G = 0,4835 + 0,4605h \quad (2.85)$$

$$k = \frac{h/G - (1+T_{br})}{(3+T_{br})(1-T_{br})^2} \quad (2.86)$$

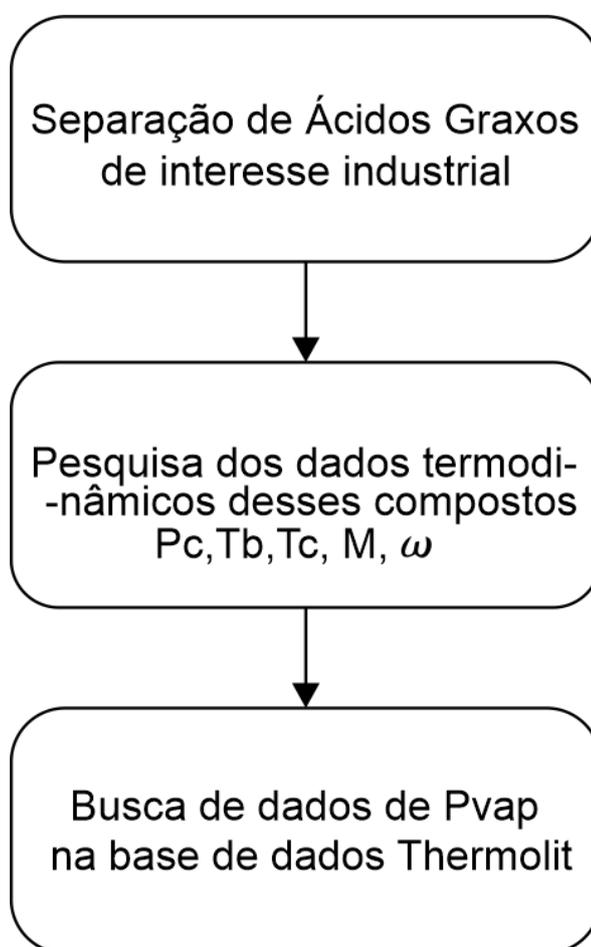
em que P_{vap} é a pressão de vapor do composto. T_r é a temperatura reduzida; T_{br} é a temperatura no ponto normal de ebulição reduzida; G e k são parâmetros de cálculo do modelo (MILLER, 1963, 1964).

3. METODOLOGIA

3.1. Desenvolvimento do banco de dados

Para o desenvolvimento do estudo, inicialmente, foi necessário desenvolver um banco de dados experimentais de pressão de vapor a partir do qual os modelos seriam analisados. Para a obtenção de resultados confiáveis, é necessário que o banco de dados seja o mais abrangente possível, tanto em quantidade de ácidos graxos quanto na faixa de temperatura dos dados de pressão de vapor. A metodologia utilizada se encontra descrita pelo fluxograma da Figura 3.1.

Figura 3.1 – Etapas para geração do banco de dados inicial.



Fonte: Do autor (2021).

Foi desenvolvido um banco de ácidos graxos de interesse industrial. Ao todo, foram selecionados 53 compostos, de tamanho de cadeia variando de 6 a 36 carbonos, contendo uma ou mais insaturações. Informações sobre os compostos estão dispostas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Ácidos graxos e suas respectivas propriedades de trabalho antes da revisão dos dados (continua).

Ácido Graxo	Acrônimo	N_Dados	N_Ref	T _c [K]	P _c [bar]	T _b [K]	continuação	
							M [g/mol]	ω
Ácido Butanoico	AG-C4:0	23	5	623,43	40,42	435,17	88,11	0,6068
Ácido Pentanoico	AG-C5:0	48	5	643,00	36,10	452,86	102,13	0,6738
Ácido Hexanoico	AG-C6:0	42	7	659,17	32,94	476,91	116,16	0,7378
Ácido Heptanoico	AG-C7:0	39	5	679,08	30,08	495,31	130,19	-
Ácido Octanoico	AG-C8:0	55	6	693,53	27,71	510,07	144,21	0,7753
Ácido Nonanoico	AG-C9:0	23	3	710,79	23,48	526,22	158,24	0,7476
Ácido Decanoico	AG-C10:0	28	6	722,71	21,31	530,77	172,27	-
Ácido Caproico	AG-C11:0	21	2	725,90	22,38	546,78	170,25	-
Ácido Dodecanoico	AG-C12:0	41	5	729,63	20,67	553,15	186,29	-
Ácido Tridecanoico	AG-C13:0	23	3	743,22	18,99	571,20	200,32	0,8350
Ácido Tetradecanoico	AG-C14:0	47	6	754,01	17,49	584,34	214,34	0,8978
Ácido Miristoleico	AG-C14:1	1	1	764,10	16,42	599,00	228,37	-
Ácido Pentadecanoico	AG-C15:0	1	1	766,40	16,88	597,56	226,36	-
Ácido Hexadecanoico	AG-C16:0	30	5	776,22	15,61	606,24	242,40	0,9453
Ácido Palmitoleico	AG-C16:1	1	1	785,11	14,79	617,23	256,42	-
Ácido Heptadecanoico	AG-C17:0	21	2	782,66	15,03	618,25	254,41	-
Ácido (Z)-heptadec-10-enoico	AG-C17:1	-	-	793,54	13,82	626,17	270,45	-
Ácido Octadecanoico	AG-C18:0	30	5	791,04	14,25	627,92	268,44	1,0116
Ácido Oleico	AG-C18:1	10	4	804,05	13,28	632,68	284,48	-
Ácido Linoleico	AG-C18:2	-	-	799,69	13,55	637,18	282,46	-
Ácido α-linolênico	AG-C18:3	-	-	799,69	13,55	637,18	282,46	-
Ácido Estearidônico	AG-C18:4	-	-	799,69	13,55	637,18	282,46	-
Ácido Nonadecanoico	AG-C19:0	10	1	805,22	13,84	638,84	280,45	-
Ácido (Z)-nonadec-10-enoico	AG-C19:1	-	-	811,86	14,15	640,50	278,43	-
Ácido Araquídico	AG-C20:0	10	1	819,67	14,47	642,14	276,41	-
Ácido Gondoico	AG-C20:1	1	1	805,25	12,65	644,46	298,50	-
Ácido Eicosadienoico	AG-C20:2	-	-	808,67	12,91	646,07	296,49	-
Ácido Dihomo-γ-linolênico	AG-C20:3	-	-	820,00	12,00	653,07	312,53	-
Ácido Araquidônico	AG-C20:4	1	1	818,05	12,33	654,62	310,52	-
Ácido (Z,Z,Z,Z,Z)-eicosa-5,8,11,14,17-pentaenoico	AG-C20:5	-	-	821,51	12,58	656,16	308,50	-
Ácido Heneicosanoico	AG-C21:0	-	-	826,08	12,83	657,69	306,49	-
Ácido Docosanoico	AG-C22:0	-	-	831,77	13,09	659,21	304,47	-
Ácido (Z)-docos-13-enoico	AG-C22:1	-	-	838,62	13,36	660,72	302,45	-
Ácido Brassídico	AG-C22:1	-	-	826,52	11,59	661,36	326,56	-
Ácido (Z,Z)-docosa-13,16-dienoico	AG-C22:2	-	-	837,00	11,10	669,35	340,58	-
Ácido Tricosanoico	AG-C23:0	-	-	838,21	11,32	670,80	338,57	-
Ácido (Z)-tricos-14-enoico	AG-C23:1	-	-	838,21	11,32	670,80	338,57	-
Ácido Lignocérico	AG-C24:0	1	1	839,59	11,52	672,23	336,55	-

Fonte: Do autor (2021).

Tabela 3.2 – Ácidos graxos e suas respectivas propriedades de trabalho antes da revisão dos dados (concluída).

Ácido Graxo	Acrônimo	N_Dados	N_Ref	T _c [K]	P _c [bar]	T _b [K]	M [g/mol]	conclusão
								ω
Ácido Pentacosanoico	AG-C25:0	-	-	849,11	10,87	678,46	352,59	-
Ácido Cerótico	AG-C26:0	1	1	862,58	10,28	684,53	368,64	-
Ácido Montânico	AG-C28:0	-	-	860,65	10,45	685,87	366,62	-
Ácido Nonacosanoico	AG-C29:0	-	-	875,97	9,91	691,74	382,66	-
Ácido Melíssico	AG-C30:0	-	-	890,16	9,57	698,73	396,69	-
Ácido Hentriacontanoico	AG-C31:0	-	-	921,29	8,94	712,08	424,74	-
Ácido Lacroico	AG-C32:0	-	-	938,40	8,66	718,47	438,77	-
Ácido Psílico	AG-C33:0	-	-	956,68	8,40	724,68	452,80	-
Ácido Tetratriacontanoico	AG-C34:0	-	-	976,23	8,15	730,72	466,82	-
Ácido Ceroplástico	AG-C35:0	-	-	997,19	7,91	736,60	480,85	-
Ácido Hexatriacontílico	AG-C36:0	-	-	1019,70	7,69	742,33	494,88	-

Fonte: Do autor (2021).

Nela, a coluna de N_Dados apresenta o número de dados experimentais encontrados para cada um dos ácidos graxos trabalhado e N_Ref, o número de fontes bibliográficas utilizadas para a obtenção dos respectivos dados experimentais.

Para a aplicação de alguns dos modelos termodinâmicos estudados neste trabalho, foi necessário utilizar dados de algumas propriedades termodinâmicas, como a temperatura normal de ebulição (T_b), pressão crítica (P_c), temperatura crítica (T_c) e fator acêntrico (ω). Os dados de T_b, T_c e P_c foram coletados do trabalho de Figueiredo (2020), já os dados de ω foram gerados neste trabalho, conforme será explicado na Seção 3.3.

Para cada ácido graxo inicialmente coletado, foram buscados dados experimentais de pressão de vapor na literatura científica. A principal fonte de informações foram os artigos científicos referenciados na base de dados ThermoLit do *National Institute of Standards and Technology* (NIST). A Figura 3.2 ilustra a busca de artigos para cada substância na base de dados do ThermoLit.

Figura 3.2 – Obtenção de artigos para construção da base de dados de pressão de vapor.

The image shows a screenshot of the NIST WebBook website for Butanoic acid. The page includes the following information:

- Fórmula:** $C_4H_8O_2$
- Peso molecular:** 88.1051
- Identificador Químico Internacional IUPAC:**
 - InChI=1S/C4H8O2/c1-2-3-4(5)6/h2-3H2,1H3,(H,5,6)
 - Download the identifier in a file.
- IUPAC InChIKey:** FERIUCCNQQJTOY-UHFFFAOYSA-N
- Número de registo CAS:** 107-92-6
- Estrutura química:** CCCC(=O)O

Other names listed include: Butyric acid; n-Butanoic acid; n-Butyric acid; Ethylacetic acid; Propylformic acid; 1-Butyric acid; 1-Propanecarboxylic acid; n-C3H7COOH; Propanecarboxylic acid; Butanic acid; Buttersaeure; Kyselina maselna; UN 2820; 1-Butanoic acid; NSC 8415.

The **References** section lists the following sources:

- Lebedeva, 1964**
Lebedeva, N.D., *Heats of combustion of monocarboxylic acids*, *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, 1964, 38, 1435-1437. [all data]
- Konicek and Wadso, 1970**
Konicek, J.; Wadso, I., *Enthalpies of vaporization of organic compounds. VII. Some carboxylic acids*, *Acta Chem. Scand.*, 1970, 24, 2612-26. [all data]
- Stull D.R., 1969**
Stull D.R., Jr., *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*. Wiley, New York, 1969. [all data]
- Martin and Andon, 1982**
Martin, J.F.; Andon, R.J.L., *Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part LII. Molar heat capacity of ethanoic, propanoic, and butanoic acids*, *J. Chem. Thermodynam.*, 1982, 14, 679-688. [all data]
- Parks, Kelley, et al., 1929**
Parks, G.S.; Kelley, K.K.; Huffman, H.M., *Thermal data on organic compounds. V. A revision of the entropies and free energies of nineteen organic compounds*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 1969-1973. [all data]
- Parks and Anderson, 1926**
Parks, G.S.; Anderson, C.T., *Thermal data on organic compounds. III. The heat capacities, entropies and free energies of tertiary butyl alcohol, mannitol, erythritol and normal butyric acid*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, 48, 1969-1973. [all data]

Fonte: Do autor (2021).

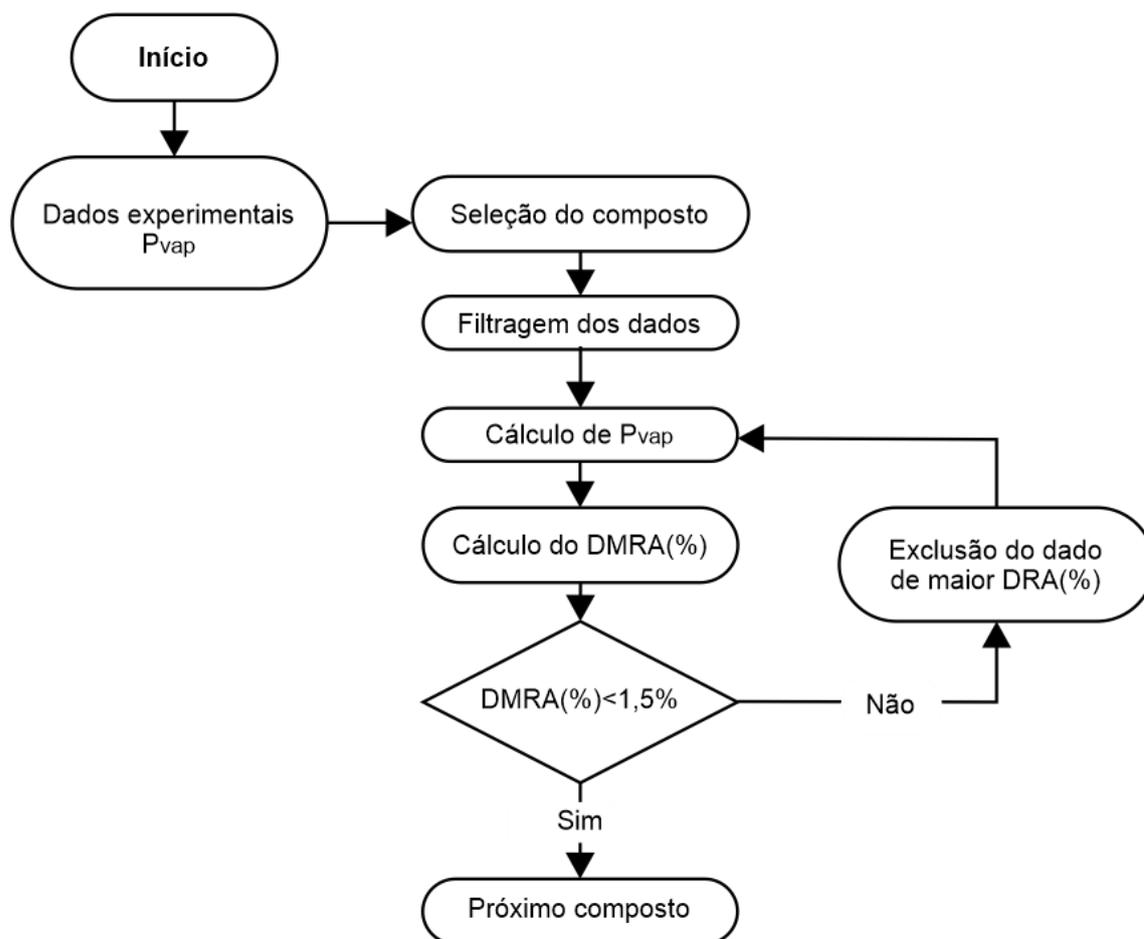
A partir dos compostos dispostos na Tabela 3.1, foram obtidos 532 dados experimentais de pressão de vapor para 25 ácidos graxos diferentes. Os dados foram obtidos de 17 artigos científicos publicados nos anos 1915-2015. É importante ressaltar que apenas os ácidos contendo dados experimentais foram considerados adiante neste estudo, os quais já foram considerados para a fragmentação das moléculas na seção 2.4.

3.2. Refinamento do Banco de Dados

Após a seleção inicial do banco de dados, foi observado que para um mesmo composto, os valores reportados por diferentes autores podem apresentar diferenças, o que pode estar relacionado ao método de medição experimental, às purezas das amostras etc. Assim, para dar maior confiabilidade aos resultados deste trabalho, realizou-se um tratamento do banco de dados inicial, com o intuito de excluir dados possivelmente duvidosos. Este refinamento foi feito com base na metodologia sugerida por Evangelista (2018), a qual é ilustrada no fluxograma da Figura 3.3. Conforme ilustrado, o processo de refinamento gira em torno da regressão de parâmetros de Antoine para cada composto. De forma qualitativa, foram considerados confiáveis apenas os dados que puderam ser ajustados pela Equação de Antoine pelo menos em uma faixa de temperatura.

Para a realização dos ajustes foram inicialmente filtrados os dados experimentais armazenados para cada ácido graxo. Para garantir que a razão entre o número de dados e o número de parâmetros ajustáveis da Equação de Antoine fosse igual ou superior a 2, cada conjunto de dados deveria conter pelo menos 6 pontos experimentais. Conjuntos de dados com menor quantidade de pontos experimentais foram imediatamente rejeitados, conforme sugerido por Gmehling *et al.* (2019).

Figura 3.3 – Metodologia para refinamento do Banco de Dados.



Fonte: Do autor (2021).

Os “chutes iniciais” dos parâmetros de Antoine foram obtidos da base de dados do *ThermoLit* do *National Institute of Standards and Technology* (NIST). É importante ressaltar que não foram encontrados valores dos parâmetros para todos os ácidos graxos. Nesses casos, os chutes iniciais foram os parâmetros regredidos para um ácido com características próximas, principalmente o tamanho da cadeia e o número de insaturações. Por exemplo, para o composto AG:C13:0 não foram encontrados os parâmetros e, para tanto, foram usados os parâmetros de Antoine do ácido AG:C12:0. Esse procedimento foi realizado também para os compostos AG:C17:0, AG:C19:0 e AG:C20:0.

A regressão dos parâmetros de Antoine foi feita utilizando o método numérico GRG Não-Linear presente no suplemento Solver do Excel com uma tolerância da ordem de 10^{-6} . Foi aplicado o comando de minimizar a FO exposta na Equação (3.1), modificando os valores de “chutes iniciais” dos Parâmetros de Antoine dos compostos.

$$FO = \sum_{i=1}^n \frac{|P_{vap,i_{calc}} - P_{vap,i_{exp}}|}{P_{vap,i_{exp}}} \quad (3.1)$$

Onde, $P_{vap,i_{exp}}$ e $P_{vap,i_{calc}}$ denotam as pressões de vapor experimentais e calculadas.

O somatório nesta equação percorreu todos os dados experimentais disponíveis para cada composto. Se, após a regressão, houvesse algum dado experimental com desvio relativo em módulo superior a 1,5% (ver Equação 3.2), este dado seria excluído e uma nova regressão seria realizada até que todos os valores de desvio se tornassem inferior a 1,5%.

Ao final da etapa de tratamento dos dados experimentais restaram 335 dados divididos entre 15 ácidos. Informações sobre o conjunto de dados revisados estão dispostos na Tabela 3.2. A planilha construída para os cálculos dessa etapa está exposta na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Planilha para regressão de Parâmetros de Antoine.

APOIO					RESULTADOS							DADOS IMPORTANTES				
	A	B	C	E	Acronimo	T [K]	Pvap_exp [bar]	Pvap_calc [bar]	Dif''i''	ARD	DR	Componente				
2	Regredido	4,909	1794	-70,6	2,14449E+30	FA-C4:0	436,87	1,013	1,0275	0,0140	1,40%	-1,40%	N_Dados	16	DMRA(%)	12,468%
3	Chute	4,909	1794	-70,6		FA-C4:0	283,20	0,000	0,0003	0,2759	27,59%	27,59%	Tmin	278,2	Tmax	436,87
4	FOBJ	1,995	Dados	16	2	FA-C4:0	303,20	0,002	0,0016	0,2749	27,49%	27,49%				
5						FA-C4:0	288,20	0,001	0,0005	0,2756	27,56%	27,56%				
6						FA-C4:0	293,30	0,001	0,0007	0,2687	26,87%	26,87%				
7						FA-C4:0	308,10	0,003	0,0023	0,2552	25,52%	25,52%				
8						FA-C4:0	278,20	0,000	0,0002	0,3033	30,33%	30,33%				
9						FA-C4:0	298,20	0,001	0,0011	0,2671	26,71%	26,71%				
10						FA-C4:0	415,00	0,498	0,5021	0,0085	0,85%	-0,85%				
11						FA-C4:0	420,22	0,599	0,6006	0,0033	0,33%	-0,33%				
12						FA-C4:0	424,81	0,699	0,6999	0,0010	0,10%	-0,10%				
13						FA-C4:0	436,05	1,000	1,0018	0,0014	0,14%	-0,14%				
14						FA-C4:0	428,96	0,800	0,8011	0,0015	0,15%	-0,15%				
15						FA-C4:0	432,61	0,901	0,8998	0,0010	0,10%	0,10%				
16						FA-C4:0	434,51	0,951	0,9550	0,0042	0,42%	-0,42%				
17						FA-C4:0	435,25	1,017	0,9773	0,0393	3,93%	3,93%				

Fonte: Do autor (2021).

Tabela 3.3 – Ácidos graxos e suas respectivas propriedades de trabalho após revisão dos dados.

Acrônimo	N_Dados	N_Ref	Tmin[K]	Tmax[K]
AG-C4:0	16	4	278,20	436,87
AG-C5:0	41	5	255,42	465,378
AG-C6:0	31	7	260,74	478,95
AG-C7:0	25	5	276,18	460,50
AG-C8:0	45	5	287,96	513,576
AG-C9:0	22	3	291,99	528,75
AG-C11:0	18	2	310,07	495,35
AG-C12:0	30	4	319,07	572,05
AG-C13:0	18	2	327,69	585,55
AG-C16:0	24	3	350,79	551,85
AG-C17:0	13	2	365,02	503,85
AG-C18:0	25	3	365,58	597,95
AG-C18:1	7	3	298,00	547,40
AG-C19:0	10	1	372,52	395,69
AG-C20:0	10	1	378,86	402,10

Fonte: Do autor (2021).

3.3. Obtenção do Fator Acêntrico

De acordo com a Equação 2.26, exposta previamente na seção 2.5, para cada um dos componentes no ponto em que $T_r = 0,7$, é possível encontrar o valor correspondente ao fator acêntrico de Pitzer (ω) (SMITH; NESS; ABBOTT, 2005).

Para tanto, após o refinamento do banco de dados, foi calculada a temperatura correspondente ao ponto de $T_r = 0,7$ e verificou se tal condição obedecia ao intervalo $T_{min} \leq T|_{T_r=0,7} \leq T_{max}$. Caso a temperatura estivesse nesse intervalo de validade, aplicava-se a Equação de Antoine (2.11), expressa na Seção 2.2.2 e, logo em seguida, era obtido o valor de ω . Tais valores foram apresentados na Tabela 3.1.

3.4. Análise estatística dos modelos

A estimativa da pressão de vapor pelos Modelos de Contribuição de Grupos e Princípio dos Estados Correspondentes anteriormente citados foi realizada para os ácidos dispostos na Tabela 3.2. Para os modelos do tipo CCG foi necessária a fragmentação das estruturas moleculares e a obtenção dos parâmetros para cada um dos grupos funcionais utilizados.

De acordo com o MN, foram utilizados, para fragmentar os ácidos graxos, os grupos funcionais da Tabela 3.3, enquanto os valores dos parâmetros para cada deles estão expostos na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Grupos funcionais utilizados para aplicação do MN.

Acrônimo	Grupos Funcionais			
	>C=C< (com ambos os C tendo no mínimo um vizinho diferente de H)	–CH ₂ – em uma cadeia não conectado a N, O, F ou Cl	–CH ₃ não conectado a N, O, F ou Cl	COOH– conectado a C
AG-C4:0	-	2	1	1
AG-C5:0	-	3	1	1
AG-C6:0	-	4	1	1
AG-C7:0	-	5	1	1
AG-C8:0	-	6	1	1
AG-C9:0	-	7	1	1
AG-C11:0	-	9	1	1
AG-C12:0	-	10	1	1
AG-C13:0	-	11	1	1
AG-C16:0	-	14	1	1
AG-C17:0	-	15	1	1
AG-C18:0	-	16	1	1
AG-C18:1	1	14	1	1
AG-C19:0	-	17	1	1
AG-C20:0	-	18	1	1

Fonte: Do autor (2021).

Tabela 3.5 - Parâmetros para aplicação do MN.

Grupos Funcionais	Parâmetros do Modelo
	dB_i
>C=C< (com ambos os C tendo no mínimo um vizinho diferente de H)	0,226
–CH ₂ – em uma cadeia não conectado a N, O, F ou Cl	0,055
–CH ₃ não conectado a N, O, F ou Cl	0,013
COOH– conectado a C	1,074
Interação entre Grupos	C_{i-j}
COOH–COOH	-2,602

Fonte: Do autor (2021).

De acordo com o MM, foram utilizados, para fragmentar os ácidos graxos, os grupos funcionais da Tabela 3.5, enquanto os valores dos parâmetros para cada deles estão expostos na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Grupos Funcionais utilizados para aplicação do MM.

Acrônimo	Grupos Funcionais				
	–CH=C– numa ca- deia	–CH2– numa ca- deia não conectado nem a N, O, F ou Cl	–CH3 não co- nectado nem a N, O, F ou Cl	–COOH conectado a uma cadeia com 9 ou menos de 9 car- bonos	–COOH conec- tado a uma ca- deia com mais de nove carbonos
AG-C4:0	-	2	1	1	-
AG-C5:0	-	3	1	1	-
AG-C6:0	-	4	1	1	-
AG-C7:0	-	5	1	1	-
AG-C8:0	-	6	1	1	-
AG-C9:0	-	7	1	1	-
AG-C11:0	-	9	1	-	1
AG-C12:0	-	10	1	-	1
AG-C13:0	-	11	1	-	1
AG-C16:0	-	14	1	-	1
AG-C17:0	-	15	1	-	1
AG-C18:0	-	16	1	-	1
AG-C18:1	1	14	1	-	1
AG-C19:0	-	17	1	-	1
AG-C20:0	-	18	1	-	1

Fonte: Do autor (2021).

Tabela 3.7 – Parâmetros para aplicação do MM

Grupos Funcionais	Parâmetros do Modelo
	dB_i
–CH=C– numa cadeia	0,0031
–CH2– numa cadeia não conectado nem a N, O, F ou Cl	0,1327
–CH3 não conectado nem a N, O, F ou Cl	-0,0321
–COOH conectado a uma cadeia com 9 ou menos de 9 carbonos	0,8121
–COOH conectado a uma cadeia com mais de nove carbonos	0,0831
Interação entre Grupos	GI_{i-j}
COOH–COOH	-61,22494

Fonte: Do autor (2021).

De acordo com o MC, foram utilizados, para fragmentar os ácidos graxos, os grupos funcionais da Tabela 3.7, enquanto os valores dos parâmetros para cada deles estão expostos na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Grupos funcionais utilizados para aplicação do MC.

Acrônimo	Grupos Funcionais			
	CH=CH	CH ₂	CH ₃	COOH
AG-C4:0	-	2	1	1
AG-C5:0	-	3	1	1
AG-C6:0	-	4	1	1
AG-C7:0	-	5	1	1
AG-C8:0	-	6	1	1
AG-C9:0	-	7	1	1
AG-C11:0	-	9	1	1
AG-C12:0	-	10	1	1
AG-C13:0	-	11	1	1
AG-C16:0	-	14	1	1
AG-C17:0	-	15	1	1
AG-C18:0	-	16	1	1
AG-C18:1	1	14	1	1
AG-C19:0	-	17	1	1
AG-C20:0	-	18	1	1

Fonte: Do autor (2021).

Tabela 3.9 - Parâmetros para aplicação do MC.

Grupos Funcionais	Parâmetros do Modelo					
	A _{1i}	B _{1i}	C _{1i}	A _{2i}	B _{2i}	C _{2i}
CH=CH	-	-	-	-	-	-
CH ₂	-3,18	1756,70	-0,6436	0,0000	-0,117	0,0000
CH ₃	1,06	1780,80	0,0115	0,2891	-87,312	0,0000
COOH	40,66	1346,30	-7,7156	0,2866	-63,185	-0,0065

Fonte: Do autor (2021).

De acordo com o MAP, foram utilizados, para fragmentar os ácidos graxos, os grupos funcionais da Tabela 3.9, enquanto os valores dos parâmetros para cada deles estão expostos na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Grupos funcionais utilizados para aplicação do AP.

Acrônimo	Grupos Funcionais			
	CH=CH	CH ₂	CH ₃	COOH
AG-C4:0	-	2	1	1
AG-C5:0	-	3	1	1
AG-C6:0	-	4	1	1
AG-C7:0	-	5	1	1
AG-C8:0	-	6	1	1
AG-C9:0	-	7	1	1
AG-C11:0	-	9	1	1
AG-C12:0	-	10	1	1
AG-C13:0	-	11	1	1
AG-C16:0	-	14	1	1
AG-C17:0	-	15	1	1
AG-C18:0	-	16	1	1
AG-C18:1	1	14	1	1
AG-C19:0	-	17	1	1
AG-C20:0	-	18	1	1

Fonte: Do autor (2021).

Tabela 3.11 – Parâmetros para aplicação do MAP.

Grupos Funcionais	Parâmetros do Modelo			
	Ak,1 [calK/mol]	Ak,2 [cal/mol]	Ak,3 [cal/molK]	Ak,4 [cal/mol]
CH=CH	-5,855E+05	-1,322E+01	1,129	1,544E+01
CH ₂	-4,003E+05	3,869E+01	-0,506	1,153E+02
CH ₂ =CH	-7,727E+05	3,613E+02	3,010	2,663E+02
CH ₃	4,220E+05	-3,788E+03	4,095	3,459E+02
COOH	4,220E+05	-3,788E+03	4,095	3,459E+02

Fonte: Do autor (2021).

De acordo com o MPA, foram utilizados, para fragmentar os ácidos graxos, os grupos funcionais da Tabela 3.11, enquanto os valores dos parâmetros para cada deles estão expostos na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 – Grupos funcionais utilizados para aplicação do MPA.

Acrônimo	Grupos Funcionais		
	Número de Carbonos	Ácido Carboxílico	C=C (não aromático)
AG-C4:0	4	1	-
AG-C5:0	5	1	-
AG-C6:0	6	1	-
AG-C7:0	7	1	-
AG-C8:0	8	1	-
AG-C9:0	9	1	-
AG-C11:0	11	1	-
AG-C12:0	12	1	-
AG-C13:0	13	1	-
AG-C16:0	16	1	-
AG-C17:0	17	1	-
AG-C18:0	18	1	-
AG-C18:1	18	1	1
AG-C19:0	19	1	-
AG-C20:0	20	1	-

Fonte: Do autor (2021).

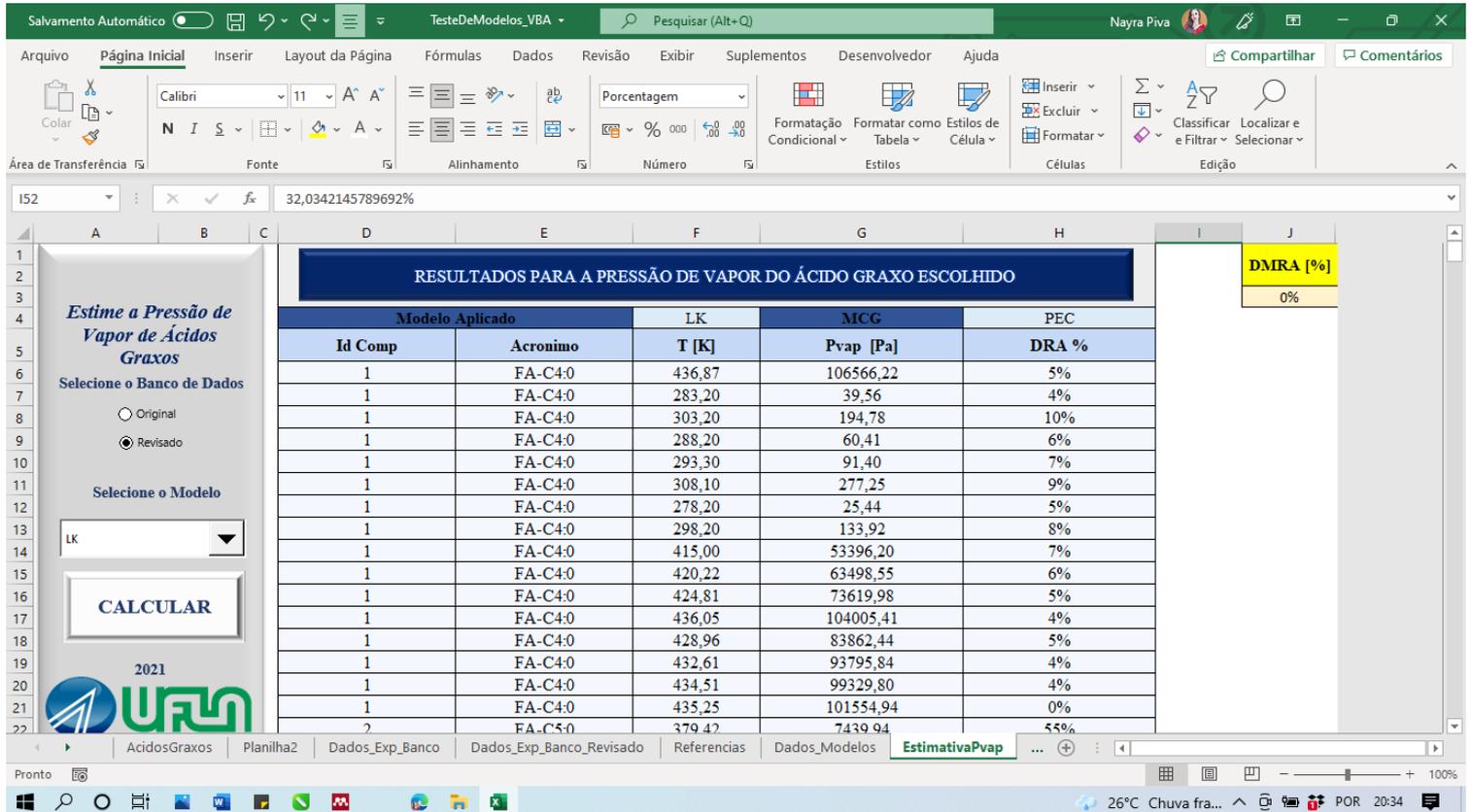
Tabela 3.13 -Parâmetros para aplicação do MPA

Grupos Funcionais	Parâmetros do Modelo				
	B1,i	B2,i	B3,i	B4,i	B1,i
Número de Carbonos	-4,113E+02	8,969E-01	-2,486E-03	1,403E-01	-4,113E+02
Ácido Carboxílico	-7,988E+02	-1,094E+00	5,241E-03	-2,280E-01	-7,988E+02
C=C (não aromático)	5,733E+00	1,698E-02	-6,290E-04	7,554E-03	5,733E+00

Fonte: Do autor (2021).

A realização dos cálculos se deu pela construção de uma subrotina na interface VBA do Excel, aplicando-se as funções disponibilizadas pelo suplemento OCTOPUS (EVANGELISTA, 2018). A planilha construída para esse cálculo está apresentada na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Planilha para estimar a pressão de vapor pelos modelos avaliados.



Fonte: Do autor (2021).

Após a estimativa da pressão de vapor foram calculados os valores de DR%, DRA% e DRMA%, pelo uso das Equações (3.2), (3.3) e (3.4), respectivamente, o que permitiu a definição de qual modelo seria mais adequado para a estimativa da pressão de compostos da classe aqui trabalhada.

$$DR\% = \frac{P_{vap,i,calc} - P_{vap,i,exp}}{P_{vap,i,exp}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$DRA\% = \frac{|P_{vap,i,calc} - P_{vap,i,exp}|}{P_{vap,i,exp}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$DRMA\% = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|P_{vap,i,calc} - P_{vap,i,exp}|}{P_{vap,i,exp}}}{n} \times 100 \quad (3.4)$$

Em que DR% é o desvio relativo em porcentagem; DRA% é o desvio relativo absoluto em porcentagem; DRMA% é o desvio relativo médio absoluto em porcentagem; “i” determina

o composto em análise; $P_{vap,i\ calc}$ é a pressão de vapor calculada e $P_{vap,i\ exp}$ é a pressão de vapor experimental, ambas, referentes ao composto “i”.

3.5. Análise Comparativa das Correlações de Antoine

Os Parâmetros de Antoine estimados foram comparados àqueles obtidos pela base de dados do NIST. Tal comparação foi realizada com base no cálculo dos desvios expostos nos equacionamentos da seção anterior.

A magnitude do DMRA% foi considerada, bem como o intervalo de validade dos parâmetros, uma vez que parâmetros com altos níveis de exatidão, mas com validade restrita a uma faixa de temperatura, possuem aplicabilidade restrita e sem parâmetros que retornem valores de pressão de vapor num nível de exatidão aceitável para a maior extensão possível da curva de saturação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Regressão dos Parâmetros de Antoine

Os Parâmetros de Antoine regredidos neste trabalho estão apresentados na Tabela 4.1. Eles estão de acordo com as restrições explicadas na seção 3.2, o que é um primeiro indicativo de confiabilidade.

Tabela 4.1 -Parâmetros de Antoine estimados.

Acrônimo	A	B	C	Tmin[K]	Tmax[K]
AG-C4:0	4,458	1584,56	-80,97	278,20	436,87
AG-C5:0	5,072	1976,56	-69,16	255,42	465,38
AG-C6:0	5,325	2182,14	-67,91	260,74	478,95
AG-C7:0	5,732	2483,86	-59,20	276,18	460,50
AG-C8:0	5,043	2123,41	-90,44	287,96	513,58
AG-C9:0	5,314	2349,98	-84,62	291,99	528,75
AG-C11:0	5,608	2602,44	-86,38	310,07	495,35
AG-C12:0	5,701	2703,78	-88,19	319,07	572,05
AG-C13:0	5,200	2450,39	-109,29	327,69	585,55
AG-C16:0	5,422	2690,34	-115,44	350,79	551,85
AG-C17:0	5,664	2866,14	-112,83	365,02	503,85
AG-C18:0	5,038	2526,09	-136,88	365,58	597,95
AG-C18:1	5,468	2707,48	-130,76	298,00	547,40
AG-C19:0	5,577	2826,68	-128,51	372,52	395,69
AG-C20:0	5,607	2851,36	-133,38	378,86	402,10

Fonte: Do autor (2021).

Os valores dos parâmetros presentes na base de dados do ThermoLit, os quais foram comparados aos valores obtidos neste trabalho estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros de Antoine da literatura (continua).

Acrônimo	A	B	C	T_{min} [K]	T_{max} [K]
AG-C4:0	4,909	1793,90	-70,56	364,07	436,40
AG-C5:0	3,208	879,80	-172,24	345,60	446,90
AG-C6:0	4,349	1512,70	-129,26	371,30	452,30
AG-C7:0	4,307	1536,10	-137,45	351,00	494,70
AG-C8:0	4,252	1530,40	-150,12	403,30	479,50

Fonte: NIST (2021).

Tabela 4.3 – Parâmetros de Antoine da literatura (concluída).

Acrônimo	Acrônimo	Acrônimo	Acrônimo	Acrônimo	conclusão
					Acrônimo
AG-C9:0	2,547	773,60	-235,24	410,00	450,00
AG-C11:0	6,412	3348,50	-26,21	387,00	548,00
AG-C12:0	5,555	2511,00	-106,68	379,52	449,00
AG-C13:0	-	-	-	-	-
AG-C16:0	5,357	3061,40	-55,08	426,80	626,90
AG-C17:0	-	-	-	-	-
AG-C18:0	5,725	3348,10	-57,83	446,90	643,00
AG-C18:1	5,048	2555,60	-127,26	449,70	633,00
AG-C19:0	-	-	-	-	-
AG-C20:0	-	-	-	-	-

Fonte: NIST (2021).

A Tabela 4.3 contém os resultados estatísticos das comparações entre as correlações de Antoine geradas neste trabalho e aquelas listadas no banco de dados do NIST.

Tabela 4.4 – DRMA% calculados para a estimativa de P_{vap} .

Acrônimo	Estimados	NIST ₁	NIST ₂
	DMRA%	DMRA%	DMRA%
AG-C4:0	1,46%	12,47%	0,75%
AG-C5:0	1,46%	61,89%	65,84%
AG-C6:0	1,45%	34,07%	2,74%
AG-C7:0	1,33%	39,97%	4,93%
AG-C8:0	1,50%	33,54%	2,39%
AG-C9:0	1,46%	51,99%	10,95%
AG-C11:0	1,15%	135,11%	21,83%
AG-C12:0	1,37%	14,45%	1,53%
AG-C13:0	1,30%	-	-
AG-C16:0	1,40%	257,17%	15,46%
AG-C17:0	0,31%	-	-
AG-C18:0	1,41%	162,26%	9,42%
AG-C18:1	1,50%	81,78%	6,43%
AG-C19:0	0,49%	-	-
AG-C20:0	0,50%	-	-

NIST₁: Aplicação das correlações dentro do intervalo de temperatura do banco de dados.

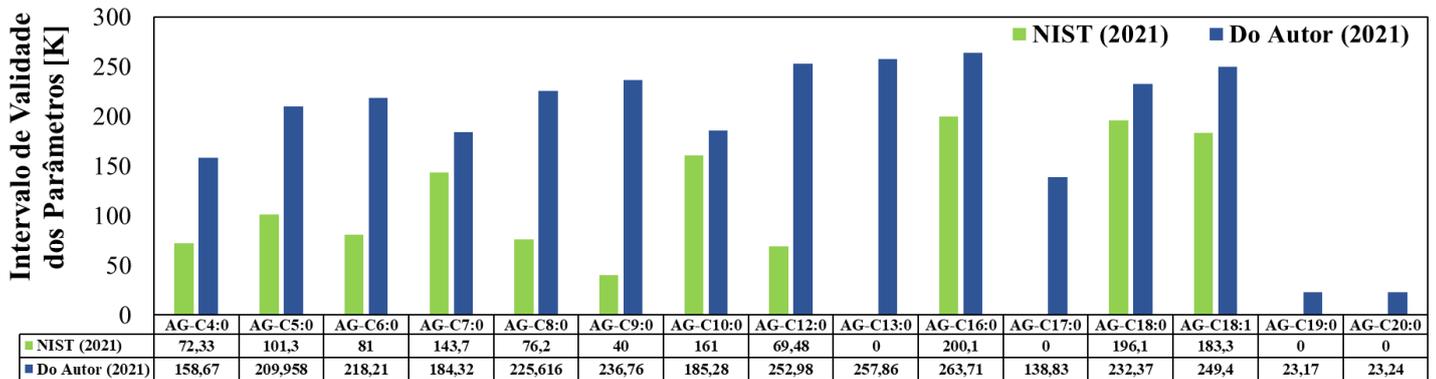
NIST₂: Aplicação das correlações dentro dos seus intervalos de validade.

Fonte: Do autor (2021).

A partir dos dados acima, observa-se que as correlações propostas neste trabalho apresentaram um índice de exatidão superior para a maioria dos compostos estudados, o que sugere suas aplicações em situações práticas de Engenharia.

Em adição a isto, é importante mencionar que os parâmetros regredidos neste trabalho apresentam um intervalo de aplicação superior aos presentes no banco de dados do NIST, como pode ser observado no Figura 4.1.

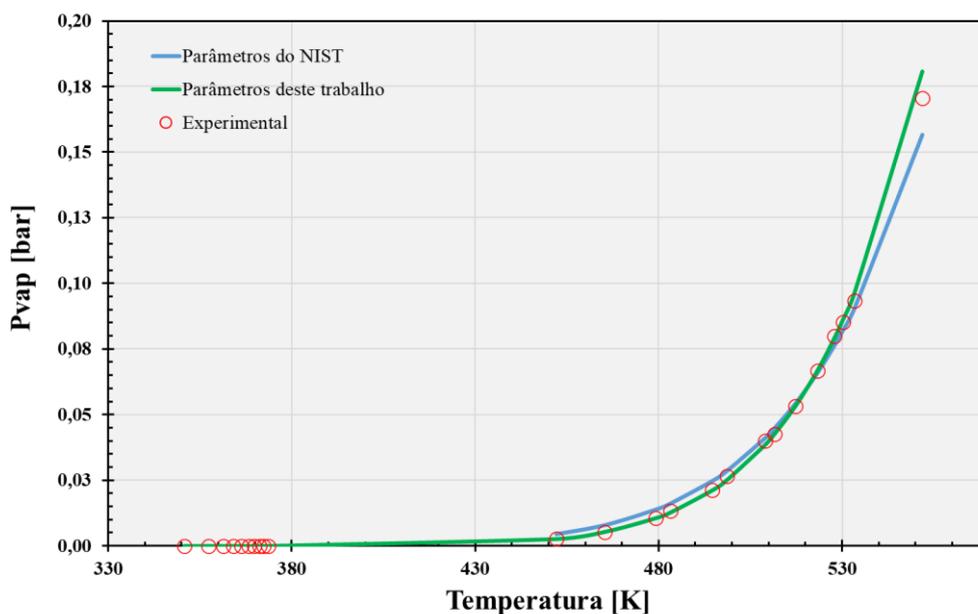
Figura 4.1 – Intervalo de validade dos Parâmetros de Antoine.



Fonte: Do autor (2021).

Uma ilustração de maior qualidade dos parâmetros aqui propostos está apresentada na Figura 4.2, no qual foram plotados dados de P_{vap} vs T , para o composto AG:C16:0. Foi incluída também a curva experimental dos dados.

Figura 4.2– Curvas de P_{vap} vs T geradas a partir de dados experimentais e das correlações de Antoine do NIST e deste trabalho para o composto AG:C16:0.



Fonte: Do autor (2021).

É possível verificar que, de fato, os dados de pressão de vapor estimados a partir dos Parâmetros de Antoine obtidos pelo NIST (2021) não se assemelharam tanto à curva experimental como a curva gerada a partir dos dados de P_{vap} obtidos com os Parâmetros de Antoine regredidos. Além disso, essa figura também ilustra para o composto AG:C16:0 que os parâmetros aqui propostos são válidos em um intervalo de temperatura consideravelmente mais amplo, análise válida para os demais compostos se observada a Figura 4.1 e conforme já citado nesta subseção.

4.2. Análise de modelos para estimativa da pressão de vapor

Nesta etapa, foram avaliados os modelos de Contribuição de Grupos e baseados no Princípio dos Estados Correspondentes no que tange à estimativa da pressão de vapor dos ácidos graxos.

Esta análise é necessária porque, embora tenham sido gerados parâmetros de Antoine para 15 compostos (vide Tabela 4.3), existem mais ácidos graxos que podem ser de interesse industrial (vide Tabela 3.1). Portanto, o objetivo aqui é descobrir qual modelo pode ser utilizado para gerar dados de pressão de vapor para uma substância cujos parâmetros de Antoine são desconhecidos.

Para a estimativa de P_{vap} pelos modelos MAW, MEJM e MAP' foram necessários os fatores acêntricos de Pitzer das substâncias, os quais foram calculados a partir da definição deste parâmetro (Equação 2.26). Para gerar o dado de $P_{vap,r_{T_r=0,7}}$, foram utilizadas as correlações de Antoine propostas neste trabalho. Os valores de ω calculados estão reportados na Tabela 3.1. Uma vez que não foi possível calcular o fator acêntrico de todos os ácidos graxos estudados, os compostos AG-C7:0, AG-C11:0, AG-C17:0, AG-C18:1, AG-C19:0, AG-C20:0 não tiveram seus dados de pressão de vapor estimados por esses três modelos.

Os resultados estatísticos gerados pelos modelos estão apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5, sendo a primeira referente aos modelos de Contribuição de Grupos e a segunda aos modelos baseados no Princípio dos Estados Correspondentes.

Tabela 4.5 – DRMA% para modelos baseados no Conceito de Contribuição de Grupos.

Acrônimo	MN	MM	MC	MAP	MPA
AG-C4:0	4,98%	9,43%	42,12%	70,79%	45,22%
AG-C5:0	55,91%	29,73%	20,89%	54,49%	22,75%
AG-C6:0	47,71%	10,81%	7,60%	44,83%	12,35%
AG-C7:0	49,23%	29,58%	5,08%	39,83%	13,69%
AG-C8:0	46,62%	30,59%	74,52%	49,91%	29,62%
AG-C9:0	67,71%	51,56%	2,94%	41,12%	42,32%
AG-C11:0	93,58%	9,83%	2,26%	31,90%	56,62%
AG-C12:0	36,36%	14,71%	2,55%	32,35%	60,86%
AG-C13:0	48,12%	19,20%	3,84%	31,31%	75,04%
AG-C16:0	45,69%	12,08%	9,86%	21,32%	72,54%
AG-C17:0	83,83%	10,53%	14,91%	5,21%	46,44%
AG-C18:0	75,84%	12,90%	12,81%	14,98%	64,13%
AG-C18:1	590,32%	9,32%	-	23,83%	359,79%
AG-C19:0	136,28%	10,27%	25,87%	12,19%	18,20%
AG-C20:0	134,85%	12,09%	31,58%	14,93%	28,61%
DRMA % Geral	69,30%	20,87%	21,00%	36,99%	47,09%

Fonte: Do autor (2021).

Tabela 4.6 – DRMA% para modelos baseados no Princípio dos Estados Correspondentes.

Acrônimo	MLK	MAW	MEJM	MR	MV	MAP'	MGT	MFKT	MRPM	MRPS
AG-C4:0	5,60%	8,76%	36,57%	4,07%	86,89%	4,58%	8,10%	4,24%	4,33%	86,89%
AG-C5:0	76,84%	3,01%	30,01%	89,27%	578,14%	20,05%	61,65%	81,43%	77,31%	578,14%
AG-C6:0	29,13%	5,03%	30,57%	41,31%	614,60%	28,07%	19,00%	31,86%	19,73%	614,60%
AG-C7:0	44,21%	-	-	60,68%	774,42%	-	35,19%	48,12%	27,74%	774,42%
AG-C8:0	54,24%	16,54%	37,92%	69,01%	641,54%	44,79%	51,06%	57,85%	36,00%	641,54%
AG-C9:0	172,91%	66,14%	118,70%	208,70%	1645,67%	114,10%	162,23%	184,38%	122,00%	1645,67%
AG-C11:0	181,03%	-	-	224,69%	1923,40%	-	196,17%	189,62%	90,63%	1923,40%
AG-C12:0	72,96%	88,20%	124,15%	95,65%	943,86%	154,68%	97,61%	76,33%	18,10%	943,86%
AG-C13:0	107,35%	78,33%	118,82%	140,29%	1420,84%	152,59%	138,88%	111,05%	21,97%	1420,84%
AG-C16:0	190,27%	84,41%	119,02%	234,64%	1743,43%	167,03%	259,36%	196,43%	58,30%	1743,43%
AG-C17:0	438,05%	-	-	529,10%	3338,50%	-	590,20%	453,84%	154,12%	3338,50%
AG-C18:0	542,89%	63,63%	92,77%	635,25%	3323,31%	143,30%	691,47%	570,05%	258,16%	3323,31%
AG-C18:1	2109,66%	-	-	3234,59%	327927,29%	-	1045,50%	2104,47%	150,43%	327927,29%
AG-C19:0	530,84%	-	-	658,45%	4801,64%	-	802,45%	533,96%	105,49%	4801,64%
AG-C20:0	1206,35%	-	-	1432,25%	7908,92%	-	1626,25%	1261,08%	446,84%	7908,92%
DRMA % Geral	222,16%	39,58%	69,94%	283,89%	162,57%	82,55%	242,35%	230,04%	82,65%	8374,42%

Fonte: Do autor (2021).

Considerando todo o banco de dados, observou-se que os modelos de Contribuição de Grupos, em geral, geraram resultados mais exatos em comparação com os modelos de Correspondência de Estados, sendo a exceção, o MAW, o qual apresentou um DMRA% inferior

àqueles obtidos pela aplicação de MPA e MN, respectivamente. Isso surpreende, uma vez que o modelo de Ambrose-Walton (1989) foi desenvolvido com base em hidrocarbonetos, enquanto os modelos de Pankow-Asher (2008) e Nannoolal-Rarey-Ramjugernath (2008) não restringiram seus bancos de dados a uma determinada classe de compostos. Em contrapartida, é necessário considerar que alguns compostos de maior cadeia carbônica e o composto AG-C18:1 não foram considerados para a aplicação de Ambrose-Walton (1989), o que contribui para a atenuação do DRMA% Geral, visto que, em geral, é observado um aumento do desvio com o aumento da cadeia carbônica e com a presença de insaturação, para modelos baseados no Princípio de Contribuição de Grupos.

Ainda sobre os modelos deste tipo é compreensível que MRPS apresente erros tão altos, tendo em vista que parte do pressuposto que entre os pontos de $(T; P_{\text{vap}}) = (T_c; P_c)$ e $(T; P_{\text{vap}}) = (T_b; 1,01325 \text{ bar})$ existe uma reta. Isso não é verdade para uma série de substâncias. Por outro lado, MEJM gerou resultados mais exatos quando comparado a quase todos os modelos de correspondência de estados, embora também tenha sido desenvolvido com foco em hidrocarbonetos.

Com relação aos modelos de CCG, não foi possível observar um padrão nos erros obtidos. Em outras palavras, não foram observadas tendências com relação aos desvios obtidos e o tamanho das cadeias carbônicas, ou mesmo com relação à presença de insaturação nas substâncias. O modelo desenvolvido por Moller-Rarey-Ramjugernath (2008), que é um aprofundamento do que foi proposto por Nannoolal-Rarey-Ramjugernath (2008), apresentou os melhores resultados dentre todos os métodos de estimativa avaliados, superando inclusive o modelo proposto por Ceriani-Gani-Liu (2013), que foi desenvolvido com base em dados de ácidos graxos similares aos estudados neste trabalho. Ressalta-se também que o MC não foi testado com os dados do composto AG-C18:1 por não possuir um grupo funcional capaz de representar a insaturação presente na cadeia desta substância.

Entre todos os modelos avaliados indica-se a utilização dos modelos na seguinte ordem $MM (20,87\%) > MC (21,00\%) > MAP (36,99\%) > MAW (39,58\%) > MPA (47,09\%) > MN (69,30\%) > MEJM (69,94\%) > MAP' (82,55\%) > MRPM (82,65\%) > MV (162,57\%) > MLK (222,16\%) > MFKT (230,04\%) > MGT (242,35\%) > MR (283,89\%) > MRPS (8374,42\%)$.

É importante ressaltar que, embora o modelo desenvolvido por Moller-Rarey-Ramjugernath (2008) tenha gerado os melhores resultados dentre todos os métodos avaliados, o erro médio de 20,87% pode inviabilizá-lo para aplicações práticas de Engenharia. Assim, este modelo deve ser utilizado apenas quando não houver parâmetros de Antoine disponíveis para a substância de interesse.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram avaliados modelos termodinâmicos para a estimativa da pressão de vapor de ácidos graxos. Para isso, foi desenvolvido um banco de dados contendo 53 ácidos graxos de interesse industrial a partir do qual foram buscados dados de pressão de vapor para estes compostos na base de dados ThermoLit. Após essa etapa, o banco de dados totalizou 531 dados experimentais de pressão de vapor para 25 compostos, sendo posteriormente submetido a um refinamento estatístico, tendo em vista a eliminação de dados duvidosos que pudessem prejudicar a análise dos modelos. Em seguida, restaram 335 dados experimentais de pressão de vapor para 15 ácidos graxos, os quais foram utilizados para gerar parâmetros de Antoine para essas substâncias. As correlações de Antoine aqui propostas geraram resultados com um alto nível de confiabilidade, visto os desvios médios na faixa de 0,49% a 1,50%. Além disso, foi observado que essas correlações também apresentaram um intervalo de validade superior às recomendadas pelo NIST, o que sugere suas utilizações em aplicações práticas. No entanto, quando os parâmetros de Antoine para um ácido graxo específico não estiverem disponíveis, recomenda-se a utilização do modelo de Moller-Rarey-Ramjugernath (2008), o qual superou os demais modelos analisados, tendo gerado um erro médio na ordem de 20,87%.

REFERÊNCIAS

AMBROSE, D.; PATEL, N. C. The correlation and estimation of vapour pressures IV. Extrapolation of vapour pressures and estimation of critical pressures by the principle of corresponding states using two reference fluids with non-spherical molecules. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 16, n. 5, p. 459–468, 1984.

AMBROSE, D.; WALTON, J. Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols. **Pure & Applied Chemistry**, v. 61, n. 8, p. 1395–1403, 1989.

ASHER, W. E.; PANKOW, J. F. Vapor pressure prediction for alkenoic and aromatic organic compounds by a UNIFAC-based group contribution method. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 19, p. 3588–3600, 2006.

BHARATH, B. et al. Evaluation of the anticancer potential of Hexadecanoic acid from brown algae *Turbinaria ornata* on HT-29 colon cancer cells. **Journal of Molecular Structure**, v. 1235, p. 11, 2021.

BRONDZ, I. Fatty Acids. **Encyclopedia of Analytical Science: Second Edition**, p. 76–88, 2004.

CARLSON, E. C. Don't Gamble With Physical Properties For Simulations. **Chemical Engineering Progress**, p. 35–46, 1996.

CERIANI, R.; GANI, R.; LIU, Y. A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. **Fluid Phase Equilibria**, v. 337, p. 53–59, 2013.

EDALAT, M.; B., B.-J. R.; MANSOORI, G. A. Generalized equation predicts vapor pressure of hydrocarbons. **Oil and Gas Journal**, 1993.

EVANGELISTA, N. S. **Avaliação de modelos preditivos para a estimativa de propriedades físicas de ésteres de ácidos graxos**. 2018. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará.

EVANGELISTA, N. S. **Notas de aula**. Lavras, 2020.

FIGUEIREDO, N. M.; EVANGELISTA, N. S. Avaliação de Modelos Termodinâmicos para Estimativa de Temperatura Normal de Ebulição e Propriedades Críticas de Ácidos Graxos. In: XXXIII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFLA. 2020. Lavras. **Anais Eletrônicos**.

GMEHLING, J. et al. **Chemical Thermodynamics for Process Simulation**. 2. ed. Weinheim: Wiley-vch, 2019.

GOMEZ-NIETO, M.; THODOS, G. Generalized Vapor Pressure Equation for Nonpolar Substances. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 17, n. 1, p. 45–51, 1978.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

LEE, B. I.; KESLER, M. G. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three Parameter Corresponding States. **AIChE Journal**, v. 21, n. 3, p. 510–527, 1975.

MAIAN. **Triglicérides de Ácido Caprílico/Cáprico**. Disponível em: <[MILLER, D. G. Graphical Methods for Determining a Nonlinear Constant in Vapor Pressure Equations. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 2, n. 1, p. 68–73, 1963.](https://maian.com.br/services/triglicerides-de-acido/#:~:text=Na indústria farmacêutica%2C o triglicerídios de cadeia média,lipídeos%2C como é o caso de complexos vitamínicos.>>. Acesso em: 19 out. 2021.</p></div><div data-bbox=)

MILLER, D. G. Estimating vapor pressures - a comparison of equations. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 56, n. 3, p. 46–57, 1964.

MOLLER, B.; RAREY, J.; RAMJUGERNATH, D. Estimation of the vapour pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 143, n. 1, p. 52–63, 2008.

NANNOOLAL, Y. Development and Critical Evaluation of Group Contribution Methods for the Estimation of Critical Properties, Liquid Vapour Pressure and Liquid Viscosity of Organic Compounds. **Probabilistic Engineering Mechanics**, v. 23, n. December, p. 444–455, 2006.

NANNOOLAL, Y.; RAREY, J.; RAMJUGERNATH, D. Estimation of pure component properties part 3. Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contribution and group interactions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 269, n. 1–2, p. 117–133, 2008.

NIST. **NIST Livro de Química na Web**. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 20 mar. 2021.

PANKOW, J. F.; ASHER, W. E. SIMPOL.1: A simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 8, n. 10, p. 2773–2796, 2008.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNEL, J. P. **The Properties of Gases And Liquids**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. **The Properties of Gases and Liquids**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1977.

RIEDEL, L. Kritischer Koeffizient, Dichte des gesättigten Dampfes und Verdampfungswärme. Untersuchungen über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Teil III. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 26, n. 12, p. 679–683, 1954.

SANTOS, T. O. **Síntese de ésteres a partir de ácidos graxos e fenóis para aplicação como tensoativos na indústria de petróleo**. 2015. Dissertação (Mestre em Química) - Departamento de Química, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié, Bahia.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

THODOS, G. On the Reduced Frost-Kalkwarf Vapor Pressure Equation. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 2, n. 1, p. 78–80, 1963.

THODOS, G. A New Vapor Pressure Equation and Its Application to Normal Alkanes. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 16, n. 2, p. 254–259, 1977.

VETERE, A. The Riedel Equation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 11, p. 2487–2492, 1991.

WU, H. S.; SANDLER, S. I. Use of ab initio quantum mechanics calculations in group contribution methods. 2. Test of new groups in UNIFAC. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 5, p. 889–897, maio 1991.