

MODELOS TERMODINÂMICOS PREDITIVOS APLICADOS AO ELL DE SISTEMAS DE BIODIESEL CONTENDO ÁGUA

Silvio Furtado Ximenes¹, Camila da Silva¹, Vladimir Ferreira Cabral¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR, Brasil (pg406378@uem.br)

Resumo: Avaliou-se a capacidade preditiva dos modelos CS25, COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC-DMD na descrição do equilíbrio líquido-líquido ternário de sistemas relacionados à produção de biodiesel contendo água. Os resultados foram comparados por meio do desvio absoluto médio (AAD) entre composições experimentais e calculadas. O COSMO-SAC-HB2 apresentou melhor desempenho para sistemas com ésteres etílicos, enquanto o CS25 desempenhou melhor para o sistema de oleato de metila.

Palavras-chave: Equilíbrio de fases; Modelagem termodinâmica; COSMO-SAC; Biocombustíveis;

INTRODUÇÃO

A crescente demanda por fontes de energia renováveis tem impulsionado o desenvolvimento e a otimização de processos relacionados à produção de biocombustíveis, com o biodiesel recebendo destaque neste processo. Entre suas principais vantagens destacam-se a biodegradabilidade, a baixa toxicidade e a possibilidade de redução das emissões de gases de efeito estufa quando comparado aos combustíveis fósseis tradicionais (Mathew et al., 2021).

O desenvolvimento e a otimização desses processos dependem diretamente do conhecimento do comportamento termodinâmico das misturas envolvidas. Sistemas associados à produção e purificação de biodiesel frequentemente apresentam elevada complexidade devido à presença simultânea de compostos orgânicos de diferentes classes (e.g. ésteres, álcoois e ácidos graxos) sendo esse capazes de gerar desvios significativos da idealidade e formar misturas associativas, com intensas interações intermoleculares. Dessa forma, a correta descrição do equilíbrio de fases (EF) desses sistemas é fundamental para o dimensionamento e a simulação de operações de separação (Froehlich et al., 2024).

Embora já exista uma variação consideravelmente boa de dados experimentais de sistemas envolvidos na produção de biodiesel, sua obtenção demanda tempo, recursos financeiros e, por vezes, sua aplicação industrial irá exigir condições que extrapolam o limite dos dados disponíveis. Nesse contexto, modelos termodinâmicos preditivos constituem ferramentas importantes para estimar o comportamento de fases de misturas complexas. Para este fim, podem ser utilizados modelos termodinâmicos tradicionais, baseados em contribuição de grupos para o cálculo do coeficiente de atividade (e.g. UNIFAC-Dortmund) ou

mesmo modelos de elaboração mais recente, como os que possuem base na teoria COSMO e utilizam-se de conceitos da química quântica para o cálculo da superfície de cargas de uma molécula. Dentre os modelos baseados nesta teoria, destacam-se os dois mais recentes desenvolvidos pelo grupo LVPP da UFRGS (Laboratório Virtual de Predição de Propriedades – Universidade Federal do Rio Grande do Sul), sendo eles o COSMO-SAC-HB2 (Soares; Staudt, 2023) e o CS25 (Soares et al., 2025), ambos considerados modelos da família COSMO-SAC.

Considerando esse cenário, o presente estudo tem como foco avaliar a capacidade preditiva do modelo CS25 na descrição do equilíbrio líquido-líquido (ELL) ternário de sistemas relacionados à produção de biodiesel que contenham água. A proposta central consiste em calcular novamente o ELL desses sistemas utilizando o CS25 em sua forma padrão e, em seguida, comparar diretamente esses resultados com aqueles obtidos por Froehlich e colaboradores (2024) para o modelo COSMO-SAC-HB2, permitindo uma análise consistente entre as duas versões mais recentes da família COSMO-SAC aplicadas a misturas complexas.

Dessa forma, busca-se verificar se as modificações introduzidas no modelo CS25 — incluindo sua nova base de perfis sigma e ajustes de parametrização — resultam em melhorias efetivas na predição do equilíbrio líquido-líquido de sistemas de biodiesel contendo água. A comparação adicional com o modelo clássico UNIFAC-Dortmund é mantida como referência, contribuindo para a discussão sobre o avanço dos modelos COSMO e sua aplicabilidade no estudo do comportamento de fases em biocombustíveis.

MATERIAL E MÉTODOS



- Coleta de dados:

Foram avaliados sistemas ternários de equilíbrio líquido-líquido (ELL) relacionados à cadeia produtiva do biodiesel contendo água em sua composição. Os sistemas selecionados correspondem aos mesmos conjuntos de dados experimentais utilizados por Froehlich (2024), permitindo a comparação direta entre os resultados obtidos. Assim, foram selecionadas as misturas presentes na Tabela 1.

Tabela 1 – Sistemas de ELL ternário analisados (Pressão = 101,3 kPa).

Mistura	NP	Intervalo de T (K)	Referência
Laurato de etila/ etanol/ água	19	298,15 – 333,15	Follegatti - Romero et al., (2010)
Miristato de etila/ etanol/ água	19	298,15 – 333,15	
Oleato de metila/ metanol/ água	15	298,2 – 318,2	Lee et al., (2010)

- Cálculo do equilíbrio de fases

O critério de isofugacidade em termos dos coeficientes de atividade foi empregado aqui para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido, conforme a equação abaixo:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (1)$$

Onde x_i^α e x_i^β são as frações molares do componente i nas fases presentes e γ o coeficiente de atividade.

Neste trabalho foram empregados os modelos UNIFAC-Dortmund, COSMO-SAC-HB2 e CS25. Estes modelos são responsáveis pela obtenção dos coeficientes de atividade em ambas as fases da mistura. Apesar de possuírem bases teóricas diferentes, todos seguem o seguinte formato em sua base de cálculos:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2)$$

Onde o coeficiente de atividade do composto i (γ_i) é estimado por meio da somatória de uma parcela combinatorial e uma parcela residual.

- UNIFAC – Dortmund

O modelo UNIFAC-Dortmund (Jakob et al., 2006) baseia-se na contribuição de grupos funcionais para resolução deste equacionamento, sendo ele uma variante do UNIFAC original (Fredenslund et al., 1977).

A contribuição combinatorial do modelo Dortmund é dada por:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i' + \ln(V_i') - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (3)$$

onde:

$$V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (4)$$

$$V_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (5)$$

$$F_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_i} \quad (6)$$

Os parâmetros r_i e q_i representam, respectivamente, o volume e a área superficial relativos da molécula i, calculados a partir das contribuições dos grupos funcionais presentes na estrutura molecular:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (7)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (8)$$

em que $v_k^{(i)}$ corresponde ao número de ocorrências do grupo funcional k na molécula i, enquanto R_k e Q_k representam os parâmetros estruturais do grupo.

A contribuição residual é obtida pela diferença entre o comportamento do componente na mistura e em seu estado puro:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (9)$$

onde Γ_k representa o coeficiente de atividade do grupo funcional k na mistura e $\Gamma_k^{(i)}$ o coeficiente de atividade do mesmo grupo em uma solução de referência formada apenas pelo componente i.

O coeficiente de atividade de grupo é calculado por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk}) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (10)$$

sendo:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (11)$$

e

$$X_m = \frac{\sum_i x_i v_m^{(i)}}{\sum_i x_i \sum_n v_n^{(i)}} \quad (12)$$

onde X_m corresponde à fração molar do grupo funcional m e Θ_m à sua fração de área superficial.

As interações entre grupos são representadas pelo termo Ψ_{mn} , calculado por:

$$\Psi_{mn} = \exp \left(-\frac{a_{mn}(T)}{T} \right) \quad (13)$$

No modelo UNIFAC-Dortmund, o parâmetro de interação apresenta dependência explícita com a temperatura:



$$a_{mn}(T) = a_{mn} + b_{mn}T + c_{mn}T^2 \quad (14)$$

onde a_{mn} , b_{mn} e c_{mn} são parâmetros obtidos por regressão de dados experimentais. Essa dependência constitui uma das principais diferenças em relação ao UNIFAC original, permitindo melhor representação de sistemas em amplas faixas de temperatura.

- Modelos COSMO-SAC

Diferentemente dos modelos de contribuição de grupos, o COSMO-SAC (*Conductor-like Screening Model – Segment Activity Coefficient*), desenvolvido por Lin e Sandler (2002) a partir dos fundamentos do COSMO proposto por Klamt (1995), utiliza informações moleculares obtidas por cálculos de química quântica para estimar coeficientes de atividade, dispensando a necessidade de parâmetros binários ajustados experimentalmente para cada sistema.

A metodologia baseia-se inicialmente na realização de cálculos eletrônicos em um ambiente condutor virtual (COSMO), nos quais é obtida a distribuição de cargas aparentes sobre a superfície molecular. A partir dessa distribuição são gerados os chamados perfis sigma (σ -profiles), que representam a distribuição estatística das densidades de carga superficial presentes na molécula.

No modelo COSMO-SAC-HB2, a parcela combinatorial do coeficiente de atividade é responsável por representar diferenças de tamanho e forma molecular, sendo normalmente calculada por uma expressão derivada da teoria de Staverman-Guggenheim (Staverman, 1950; Guggenheim, 1952):

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (15)$$

onde ϕ_i e θ_i representam as frações de volume e área superficial da molécula, respectivamente, q_i corresponde ao parâmetro de área superficial e z é o número de coordenação adotado pelo modelo.

A contribuição residual é obtida a partir da energia livre de interação entre segmentos superficiais caracterizados por diferentes densidades de carga:

$$\ln \gamma_i^{res} = \frac{1}{a_{eff}} \sum_{\sigma} p_i(\sigma) [\ln \Gamma(\sigma) - \ln \Gamma_i(\sigma)] \quad (16)$$

em que $p_i(\sigma)$ representa o perfil sigma da molécula i , a_{eff} é a área efetiva do segmento superficial e $\Gamma(\sigma)$ corresponde ao coeficiente de atividade do segmento com densidade de carga σ .

A principal característica do COSMO-SAC-HB2 é a inclusão explícita de um termo adicional para descrever ligações de hidrogênio. Nesse modelo, segmentos classificados como doadores e aceptores podem interagir através de uma contribuição energética específica:

$$\Delta W_{HB} = -c_{HB} \max(0, \sigma - \sigma_{HB}) \max(0, \sigma_{HB} - \sigma') \quad (17)$$

onde c_{HB} é um parâmetro ajustado do modelo, enquanto σ e σ' representam as densidades de carga dos segmentos interagentes.

A energia total de interação entre dois segmentos superficiais passa então a ser dada pela soma da contribuição eletrostática residual e da contribuição de ligação de hidrogênio:

$$\Delta W = \Delta W_{misfit} + \Delta W_{HB} \quad (18)$$

sendo essa energia utilizada no cálculo dos coeficientes de atividade segmentares que, posteriormente, permitem determinar os coeficientes de atividade moleculares.

Para o COSMO-SAC-HB2, as superfícies de cavidade das moléculas são calculadas utilizando o software GAMESS (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*). Para a versão CS25, a superfície de cavidade das moléculas é calculada através do software NWChem. Apesar de ainda não haver literatura disponível para o equacionamento específico do modelo CS25, Soares e Staudt (2025) afirmam que com mudanças realizadas para esta variante encontram-se em sua parametrização.

- Avaliação do desempenho dos modelos

Todos os cálculos relativos aos modelos termodinâmicos citados foram realizados utilizando o software JCOSMO, em sua versão 3.0.0, disponibilizado pelo grupo de pesquisa LVPP-UFRGS. Para cada sistema avaliado, foram utilizadas as condições de temperatura e composição global reportadas nos respectivos trabalhos experimentais. Foram repetidos também todos os cálculos para os modelos utilizados posteriormente por Froehlich (2024).

Obtidas as composições de equilíbrio para os modelos analisados, a comparação da capacidade preditiva destes foi realizada com base no Desvio Absoluto Médio (*Average Absolute Deviation – AAD*) destas composições com relação aos valores experimentais da literatura de referência. O cálculo de AAD seguiu o equacionamento abaixo:

$$AAD(x) = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} |x_i^{exp} - x_i^{calc}| \quad (19)$$

Com NP sendo o número de pontos experimentais, e x_i^{exp} e x_i^{calc} as composições experimentais e calculadas, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos dados preditos foi possível a construção de diagramas ternários para cada um dos sistemas e temperaturas estudados. As Figuras 1 a 3 fornecem os diagramas ternários para o sistema laurato de

etila/etanol/água (Sistema 1). As figuras 5 a 7 fornecem os diagramas ternários para o sistema miristato de etila/etanol/água (Sistema 2). As Figuras 8, 10 e 11 fornecem os diagramas ternários para o sistema oleato de metila/metanol/água (Sistema 3).

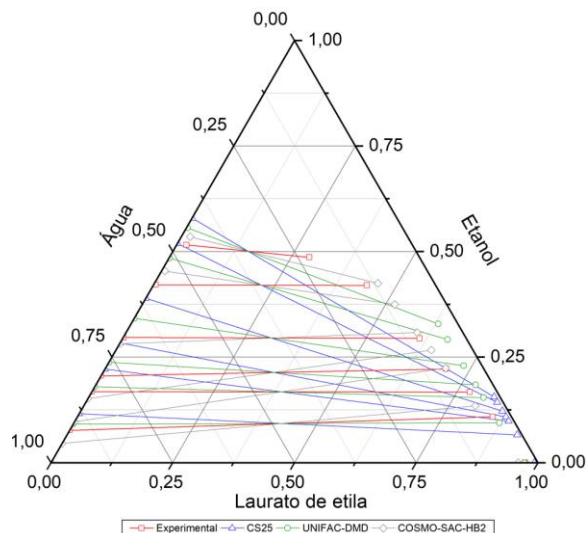


Figura 1. ELL ternário experimental e predito - Laurato de etila + Etanol + Água a 298,15 K.

Uma análise visual dos diagramas permite inferir que para os Sistemas 1 e 2 existe uma grande diferença entre os valores de composição preditos utilizando o modelo CS25 e os valores experimentais. Enquanto para o Sistema 3, as composições preditas utilizando o modelo COSMO-SAC-HB2 são as que aparentam diferir mais dos resultados experimentais. Para o Sistema 1, o modelo COSMO-SAC-HB2 apresenta boa concordância visual com a inclinação das linhas de amarração, o mesmo fato é observado para o CS25 no sistema 3, sendo essa concordância importante ao design de processos de separação.

O cálculo do desvio médio absoluto das composições (Tabela 2) permite observar que, embora não tenha sido o modelo que apresenta menor desvio para nenhum dos sistemas, o UNIFAC-DMD apresentou melhor constância na predição do equilíbrio, uma vez que o modelo COSMO-SAC-HB2 demonstrou boa adequação somente para os sistemas 1 e 2, mas elevado AAD para o sistema 3. Enquanto o modelo CS25 apresentando excelente predição em termos de composição para esse último sistema, mas fornecendo erro elevado para as outras duas misturas estudadas.

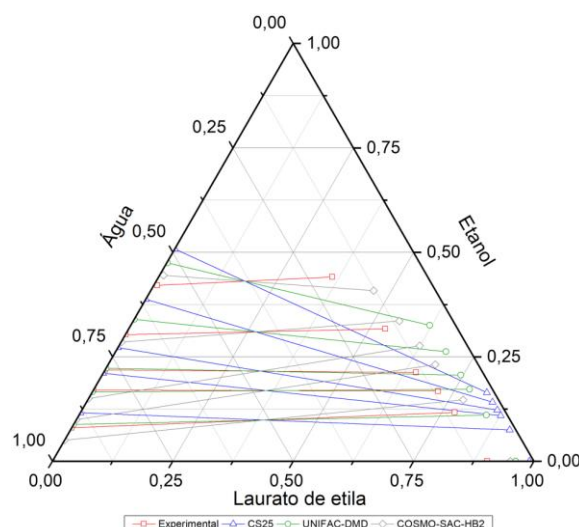


Figura 2. ELL ternário experimental e predito - Laurato de etila + Etanol + Água a 313,15 K.

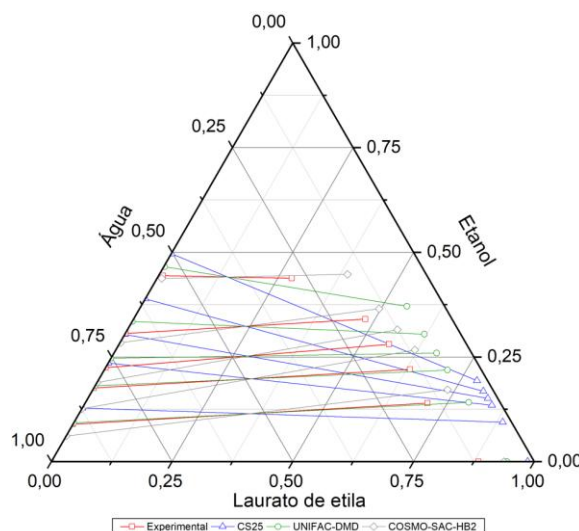


Figura 3. ELL ternário experimental e predito - Laurato de etila + Etanol + Água a 333,15 K.

Em busca de entender os resultados obtidos, observam-se inicialmente as superfícies de cavidade utilizadas para os compostos. Essa superfície é exemplificada abaixo para os ésteres presentes (Figura 4):

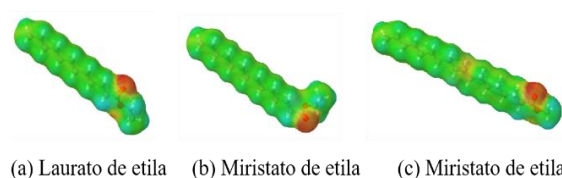


Figura 4 – Superfície de cavidade para os ésteres em estudo utilizada para cálculo COSMO do modelo CS25.

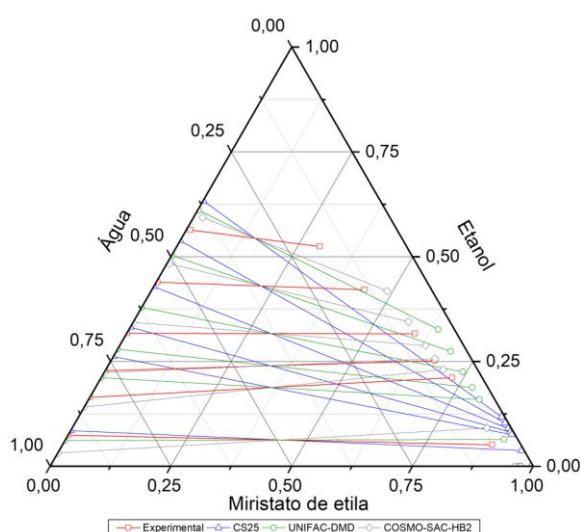


Figura 5. ELL ternário experimental e predito - Miristato de etila + Etanol + Água a 298,15 K.

Estas superfícies de cavidade são específicas para cada um dos dois modelos COSMO-SAC estudados, uma vez que eles se utilizam de diferentes *softwares* para sua obtenção (GAMESS e NWChem). Por análise dos resultados preditos, observa-se que a mudança no álcool presente na mistura, de etanol para metanol, pode ser um dos fatores capazes de explicar a melhor adequação do modelo COSMO-SAC-HB2 aos sistemas 1 e 2 e do modelo CS25 ao sistema 3. Assim, a partir das superfícies de cavidade para esses álcoois,

gerou-se os perfis sigma utilizados em ambos os modelos (Figuras 9 e 12). Embora não seja possível fazer atribuição direta dos resultados obtidos as diferenças destes perfis, levanta-se a hipótese de que essa relação exista, carecendo de um estudo mais aprofundado, capaz de incluir uma quantidade maior de sistemas de interesse (misturas relacionadas ao biodiesel formadas por éster de cadeia longa + álcool + água).

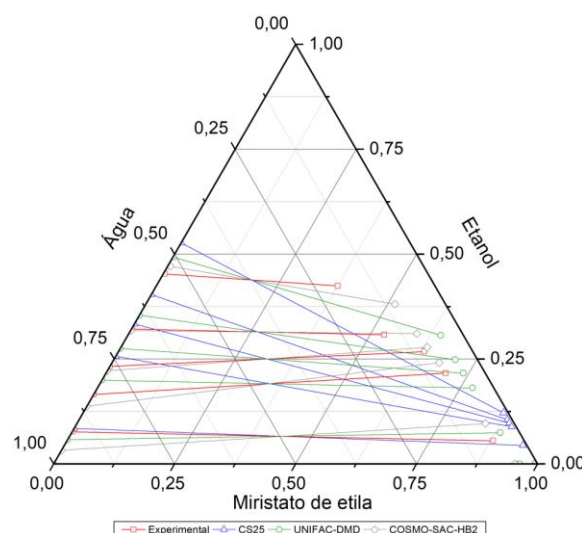


Figura 6. ELL ternário experimental e predito - Miristato de etila + Etanol + Água a 313,15 K.

Tabela 2 - Cálculo do desvio médio absoluto (AAD) das composições estimadas para o ELL ternário utilizando os modelos UNIFAC-DMD, CS25 e COSMO-SAC-HB2.

Mistura	T (K)	Desvio médio absoluto (AAD)		
		UNIFAC-DMD	CS25	COSMO-SAC-HB2
Laurato de etila/ etanol/ água	298,15	0,07383	0,11924	0,03261
	313,15	0,04509	0,12733	0,03112
	333,15	0,07510	0,13375	0,02749
Miristato de etila/ etanol/ água	298,15	0,08530	0,13672	0,02937
	313,15	0,04566	0,13545	0,02231
	333,15	0,12913	0,23151	0,10970
Oleato de metila/ metanol/ água	298,15	0,02639	0,00336	0,13284
	308,15	0,02903	0,00382	0,13612
	318,15	0,02967	0,00492	0,13719

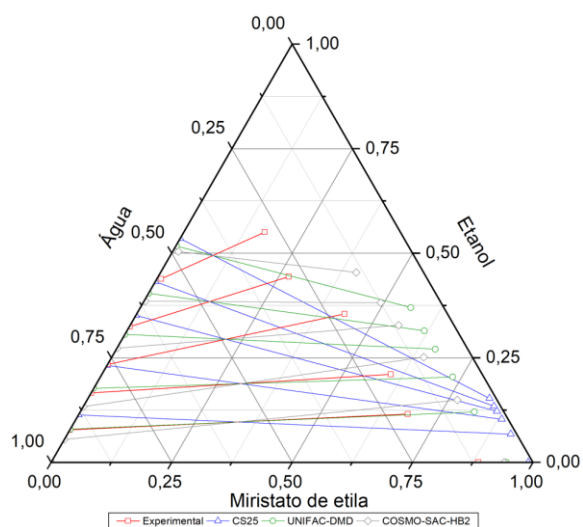


Figura 7. ELL ternário experimental e predito - Miristato de etila + Etanol + Água a 333,15 K.

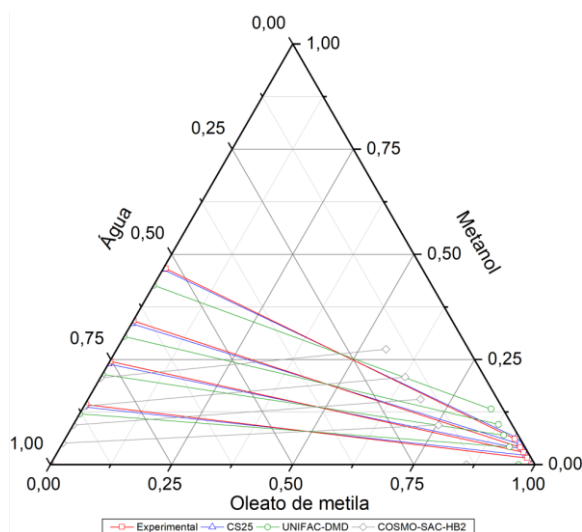


Figura 10. ELL ternário experimental e predito - Oleato de metila + Metanol + Água a 308,15 K.

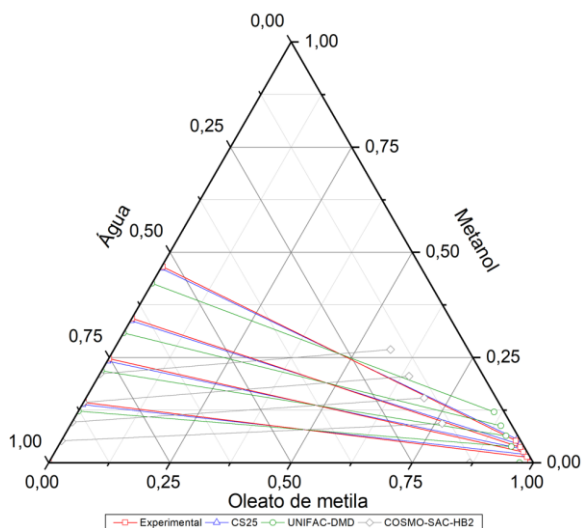


Figura 8. ELL ternário experimental e predito - Oleato de metila + Metanol + Água a 298,15 K.

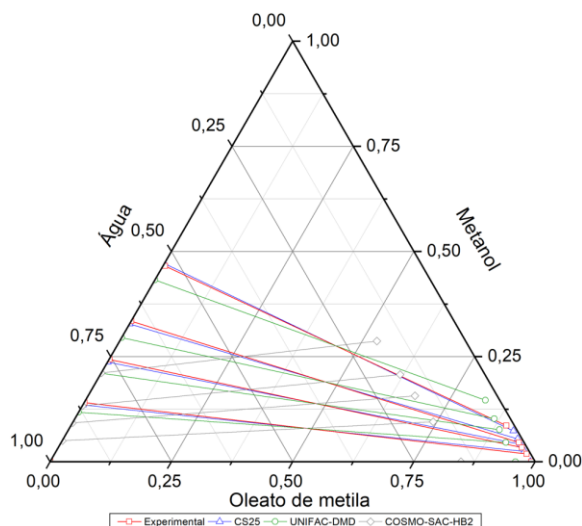


Figura 11. ELL ternário experimental e predito - Oleato de metila + Metanol + Água a 318,15 K.

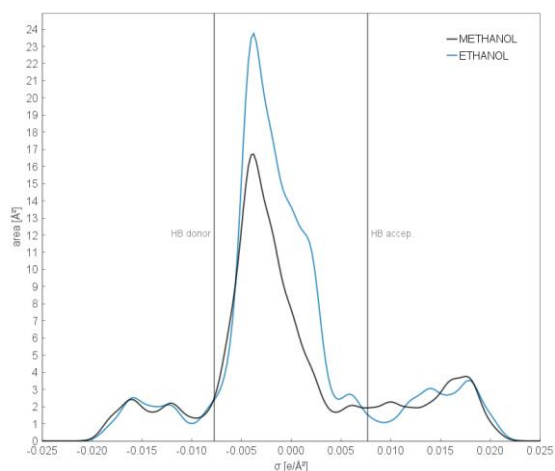


Figura 9 – Perfis sigma utilizados pelo modelo COSMO-SAC-HB2 para etanol e metanol.

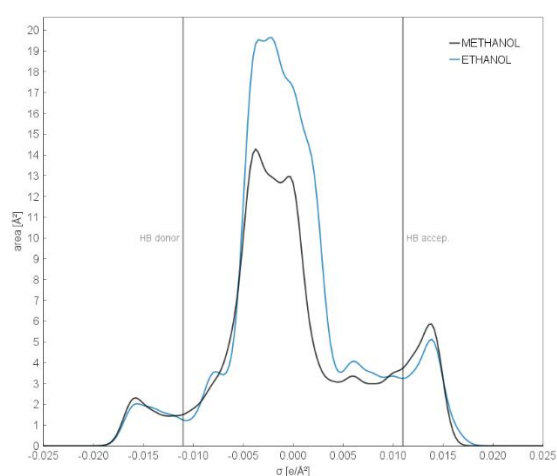


Figura 12 – Perfis sigma utilizados pelo modelo CS25 para etanol e metanol.



CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram que o modelo COSMO-SAC-HB2 apresentou melhor desempenho na predição do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas contendo laurato de etila e miristato de etila, apresentando os menores valores de AAD e boa representação visual das linhas de amarração. Em contrapartida, o modelo CS25 destacou-se na predição do sistema oleato de metila + metanol + água, fornecendo desvios significativamente inferiores aos demais modelos. Para o modelo termodinâmico clássico testado (UNIFAC-DMD), destaca-se sua consistência entre as diferentes misturas e condições de temperatura.

Assim, não foi possível gerar conclusões mais aprofundadas quanto as diferenças observadas para a predição realizada pelos dois modelos da família COSMO-SAC. Assume-se que estas possam estar relacionadas as diferenças entre os perfis sigmas utilizados por essas duas versões, assim como as diferenças de parametrização padrão utilizadas por estes ou até mesmo serem inerentes do grande desafio que é o cálculo do algoritmo computacional utilizado para resolução de sistemas ternários, que envolve, em exemplo comparativo, grau de complexidade consideravelmente maior que o processo envolvido na modelagem de sistemas de EF binários. Desta forma, um estudo envolvendo um número maior de sistemas relacionados a temática abordada neste trabalho pode ser útil para a elucidação das observações aqui realizadas.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento especial ao grupo de pesquisa LVPP da UFRGS por disponibilizar o *software* JCOSMO V3.0.0.

REFERÊNCIAS

- FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; LANZA, M.; BATISTA, F. R. M.; BATISTA, E. A. C.; OLIVEIRA, M. B.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium for ternary systems containing ethyl esters, anhydrous ethanol and water at 298.15, 313.15, and 333.15 K. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Washington, DC, v. 49, n. 24, p. 12613–12619, 2010.
- FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; MICHELSEN, M. L.; RASMUSSEN, P.; PRAUSNITZ, J. M. Computerized design of multicomponent distillation columns using the UNIFAC group contribution method for calculation of activity coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, Washington, DC, v. 16, n. 4, p. 450–462, 1977.
- FROEHLICH, J. D.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. P. Current state of predictive activity models when applied to cyclic bio-compounds and biodiesel related mixtures. *Chemical Engineering Science*, v. 288, p. 119760, 2024.
- FROEHLICH, J. D. Equilíbrio de fases de misturas relacionadas a biocompostos e biodiesel utilizando modelos preditivos. 2024. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2024.
- GUGGENHEIM, E. A. *Mixtures*. Oxford: Clarendon Press, 1952.
- JAKOB, A.; GREENSEMANN, H.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Further development of modified UNIFAC (Dortmund): revision and extension 5. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Washington, DC, v. 45, n. 23, p. 7924–7933, 2006.
- LEE, M. J.; LO, Y. C.; LIN, H. M. Liquid-liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid methyl esters, and glycerol. *Fluid Phase Equilibria*, v. 299, n. 2, p. 180–190, 2010.
- MATHEW, G. M.; RAINA, D.; NARISSETTY, V.; KUMAR, V.; SARAN, S.; PUGAZHENDI, A.; SINDHU, R.; PANDEY, A.; BINOD, P. Recent advances in biodiesel production: challenges and solutions. *Science of the Total Environment*, v. 794, p. 148751, 2021.
- KLAMT, A. Conductor-like screening model for real solvents: a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, 1995.
- SOARES, R. P. et al. Recent improvements to the NWChem COSMO module. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2025.
- SOARES, R. D.; STAUDT, P. B. Beyond activity coefficients with pairwise interacting surface (COSMO-type) models. *Fluid Phase Equilibria*, [s. l.], v. 564, p. 113611, 2023.
- STAVERMAN, A. J. The entropy of high polymer solutions: generalization of formulae. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, v. 69, n. 2, p. 163–174, 1950.