

# MODELOS TERMODINÂMICOS PARA COEFICIENTES DE PARTIÇÃO NA EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

Maysa Nesti<sup>1</sup>, Gustavo Vieira Olivieri<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI  
uniemnesti@fei.edu.br, gustavo.vo@fei.edu.br

**Resumo:** O projeto visa estudar a reação de epoxidação do óleo de soja como alternativa aos plastificantes, especialmente o PVC, seguindo os princípios da Química Verde. O produto principal, é o óleo de soja epoxidado, o mesmo é renovável, pouco tóxico e biodegradável. A reação ocorre em um sistema bifásico líquido-líquido com ácidos carboxílicos e seus perácidos correspondentes. O coeficiente de partição, que indica a distribuição da substância no sistema, será determinado por modelos termodinâmicos para subsidiar um projeto subsequente de modelagem cinética mais precisa para a epoxidação do óleo de soja.

## 1. Introdução

Um dos desafios atuais da indústria química é sua adequação aos princípios da Química Verde. Alinhado com ao menos dois destes princípios (uso de matérias-primas renováveis e projeto de químicos mais seguros), o uso de óleos vegetais se mostra bastante promissor na síntese de produtos químicos. Dentre eles, destaca-se o óleo de soja, em que o Brasil é classificado como seu terceiro maior produtor, atrás apenas da China e dos EUA. Do total de 60 milhões de toneladas de óleo de soja produzidas mundialmente em 2022, quase 10 milhões de toneladas foram produzidas no Brasil [1].

A principal aplicação do óleo de soja em processos químicos é a produção de biodiesel, através de uma reação de transesterificação, mas outras reações químicas também vêm ganhando destaque. A reação de epoxidação do óleo de soja tem se mostrado bastante promissora com o intuito de obtenção de plastificantes para polímeros. O produto desta reação, denominado óleo de soja epoxidado (OSE), já vem sendo aplicado industrialmente e, sobretudo, é um forte candidato para substituir ftalatos como plastificantes para o poli(cloreto de vinila). A substituição se faz necessária pelo fato dos ftalatos, derivados do petróleo, apresentarem potencial carcinogênico, enquanto o OSE apresenta biodegradabilidade, baixa toxicidade e prover de fonte renovável (óleo de soja) [2].

O sistema reacional de produção do OSE envolve duas fases líquidas imiscíveis, utilizando como reagentes óleo de soja, ácidos carboxílicos e peróxido de hidrogênio, além de perácidos orgânicos intermediários que se dividem entre as fases aquosa e orgânica [3].

No âmbito dos perácidos orgânicos (ácido perfórmico e ácido peracético) e do peróxido de hidrogênio, não foram encontrados estudos experimentais que determinaram seus coeficientes de partição no sistema bifásico em questão, nem estudos que se baseiam em modelos termodinâmicos consolidados para predição dos coeficientes de partição. Desta forma, este projeto objetiva quantificar os

coeficientes de partição para tais substâncias através dos modelos termodinâmicos UNIFAC (*Universal Quasichemical Functional-group Activity Coefficients*) e COSMO-SAC (*Conductor like Screening Model for Segment Activity Coefficient*).

## 2. Metodologia

O modelo UNIFAC apresenta um equacionamento mais simplificado em termos matemáticos, sendo determinístico, baseado em métodos de contribuição de grupos. Já o modelo COSMO-SAC se baseia em química quântica, sendo caracterizado como um modelo estocástico, por envolver cálculos probabilísticos [4-5].

Partindo-se do equacionamento do UNIFAC [4], tem-se a equação (1) que representa a equação do coeficiente de atividade do componente  $i$  ( $\gamma_i$ ).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (1)$$

A parte combinatorial do coeficiente de atividade ( $\gamma_i^c$ ) é dada pela equação (2).

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2)$$

Os parâmetros  $l_i$ ,  $r_i$  e  $q_i$  são determinados através da soma dos parâmetros de volume e área do grupo  $R_k$  e  $Q_k$  tabelados [4], conforme equações (3-5) e com  $z = 10$ .

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (3)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (4)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (5)$$

Os valores de  $\Phi_i$  e  $\theta_i$  são dados pelas equações (6) e (7).

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (6)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (7)$$

A parte residual ( $\gamma_i^R$ ) é dada pela equação (8).

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (8)$$

A equação (9) representa o coeficiente de atividade residual de cada grupo descrito no equacionamento.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) \right] - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\theta_n \psi_{nm}} \quad (9)$$

A equação (10) mostra a fração da área, sendo que as somas são sobre os grupos.

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (10)$$

em que  $X$  representa a fração molar de um grupo.

$\psi_{mn}$  é um parâmetro que depende de  $U_{mn}$  (energia de interação entre os grupos  $m$  e  $n$ ) ou  $a_{mn}$  [4], conforme equação (11).

$$\psi_{mn} = \exp \left( - \frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right) = \exp \left( - \frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (11)$$

Dando sequência ao equacionamento, as frações molares ( $x$ ) em diferentes fases em equilíbrio (aqui, o sobrescrito *aq* se refere à fase aquosa e *org* se refere à fase orgânica), o coeficiente de partição ( $H$ ) de uma substância  $j$  pode ser definido pela equação (12).

$$H_j = \frac{x_j^{aq}}{x_j^{org}} \quad (12)$$

Introduz-se a equação (13), relacionada ao equilíbrio de fases [4].

$$x_j^{aq} \gamma_j^{aq} = x_j^{org} \gamma_j^{org} \quad (13)$$

Substituindo (13) em (12), tem-se a equação (14).

$$H_j = \frac{\gamma_j^{org}}{\gamma_j^{aq}} \quad (14)$$

Desta forma, é possível estimar os coeficientes de partição de uma dada substância através de determinações dos coeficientes de atividade desta mesma substância em ambas as fases do sistema.

Serão três os efeitos analisados sobre os resultados de coeficientes de partição: temperatura, que variará de 40 a 80 °C, proporção mássica óleo de soja:água, que variará de 1 a 3, proporção mássica de perácido:(óleo de soja + água), que variará de 0,0001 a 0,01. Os valores aqui descritos são típicos na condução da epoxidação do óleo de soja.

### 3. Resultados

Em suma, os resultados estão em processo de computação e análise. Até o determinado momento, foi-se calculada a parte combinatorial do equacionamento

UNIFAC. Os dados utilizados para os cálculos estão descritos nas Tabelas 1 e 2.

Os cálculos da parte residual estão sendo realizados. Desta forma, não foi possível a divulgação de forma integral dos coeficientes de atividade, já que se depende de ambas as contribuições.

Os próximos passos do projeto têm como objetivo finalizar o equacionamento UNIFAC e dar início ao equacionamento COSMO-SAC.

Tabela 1 – Dados do Sistema Bifásico

Subst.	Fórmula	Grupo principal	Grupo secundário	R	Q	am	vk
Água (W)	H2O	7	16	0,92	1,4	304	1
Óleo de Soja (SO)	CH2COO	11	22	1,6764	1,42	108,4	3
	CH2	1	2	0,6744	0,54	86,02	38
	CH=CH	2	6	1,1167	0,867	787,6	6
	CH3	1	1	0,9011	0,848	0	3
	CH	1	3	0,4469	0,228	61,13	1

Tabela 2 – Dados dos Perácidos

Subst.	Fórmula	Grupo principal	Grupo secundário	R	Q	am	vk
Ácido Perforâmico	HCOO	12	23	1,242	1,188	-	1
	OH	5	14	1	1,2	126,2	8,642
Ácido Peracético	C2H3O2	11	21	1,903	1,72	-	1
	OH	5	14	1	1,2	34,74	8,642

### 4. Conclusões

Apesar de ainda em processamento, os resultados obtidos até o momento revelam um progresso satisfatório para o modelo UNIFAC. Os coeficientes de partição dos perácidos orgânicos no sistema água-óleo de soja ainda serão computados para este modelo e para o modelo COSMO-SAC. Os resultados serão comparados e os efeitos da temperatura e proporções de reagentes serão analisados. Os resultados serão de utilidade para modelagem matemática do sistema de epoxidação do óleo de soja.

### 5. Referências

- [1] Index Mundi. Soybean Oil Production by Country in 1000 MT. <<https://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=soybean-oil&graph=production>>. Acesso em: 26 jan. 2023.
- [2] R. Turco et al., *Catalysts*, **7** (2017) 1-11.
- [3] G. V. Olivieri et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **59** (2020) 18808–18823.
- [4] B. E. Poling et al., *The properties of gases and liquids*, McGraw Hill, 2000.
- [5] S. T. Lin et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41** (2002) 899-913.

### Agradecimentos

Ao Centro Universitário FEI, pela bolsa de IC concedida e por todo o apoio durante o projeto.

<sup>1</sup> Aluno de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 04/2023 a 03/2024.

<sup>2</sup> Orientador de IC do Centro Universitário FEI.

<sup>1,2</sup> Departamento de Engenharia Química do Centro Universitário FEI.