



COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE CORRELAÇÃO E PREDIÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS SISTEMÁTICOS DA PRESSÃO DE VAPOR DO GLICEROL

KAREN GIOVANNA DUARTE MAGALHÃES; LUCAS FRANKLIN DE LIMA;
OSVALDO CHIAVONE-FILHO

RESUMO

O glicerol é um triálcool presente em óleos e gorduras, caracterizado por sua alta viscosidade e solubilidade em água, além de ser seguro para uso humano. Suas ligações de hidroxila o tornam um solvente versátil para compostos orgânicos e inorgânicos, adequado para várias aplicações industriais. Essas características fazem dele uma substância promissora na indústria, sendo usado como aditivo alimentar, agente antioxidante e emulsificante na indústria alimentícia, tornando-o valioso em várias indústrias devido a sua versatilidade e propriedades únicas, alinhando tecnologia e sustentabilidade. Posto isto, o propósito deste estudo foi a análise dos dados termodinâmicos de pressão e temperatura do glicerol, composto puro, com o intuito de desenvolver um modelo para os dados obtidos no estado da arte. Esse escopo abrangeu um intervalo de pressões que se estende de 5,2 a 4099 Pa, e temperaturas ambiente até 463 K. Utilizando esses dados, foram realizadas comparações com os valores estimados por meio dos métodos de correlação e predição, empregando as equações de Clausius-Clapeyron, Antoine e Peng-Robinson. A aplicação de técnicas de modelagem, linearização e tratamento dos dados, se deu pela utilização das ferramentas computacionais Python, Microsoft Excel e o programa *Peng-Robinson Equation of State*, em visual basic, a partir delas foram obtidos os gráficos que representam a relação entre temperatura e pressão dos dados experimentais e dos modelos, com o intuito realizar um comparativo. A modelagem termodinâmica demonstrou um bom ajuste aos dados experimentais com desvios médios inferiores a 3% para as correlações.

Palavras-chave: glicerol; biocombustíveis; Python; termodinâmica; equações de estado.

1 INTRODUÇÃO

O glicerol é um poliol com 3 carbonos, tendo como nomenclatura científica (IUPAC) 1,2,3-propanotriol, e podendo ser encontrado em óleos, gorduras vegetais ou animais (MORRISON, 1994; Zhou, 2008), e também um subproduto da produção do biodiesel. Essa substância foi descoberta por Scheele em 1779 durante a saponificação do azeite (REHM, 1988). Mais tarde, em 1858, Pasteur observou sua formação durante a fermentação alcoólica em concentrações variando de 2,5% a 3,6% de etanol, segundo maior produto da reação (Szalkai, 2015).

Dentre as propriedades físico-químicas do glicerol destacam-se sua alta viscosidade, solubilidade em meio aquoso e ausência de toxicidade (LÓPES, 1999). Além disso, por apresentar ligações com grupo hidroxila ($-OH$), confere polaridade às ligações, possibilitando a capacidade de dissolução de compostos inorgânicos (como sais e catalisadores) e compostos

orgânicos, o que aumenta as vantagens de seu uso como solvente. O glicerol tem ponto de ebulição mais alto que a água e permite que reações que requerem temperaturas mais altas sejam realizadas sem pressurizar o sistema (Díaz-Álvarez, 2011).

A combinação desses fatores faz com que o glicerol seja uma substância com bom potencial de utilização em ambientes industriais. Na indústria alimentícia, o glicerol é utilizado como aditivo alimentar devido à sua versatilidade, promovendo efeitos antioxidantes, hidratantes e emulsificantes junto com outros ingredientes (MORRISON, 1994; BRASIL, 1999). No campo farmacêutico, novas pesquisas estão explorando esse componente para promover efeitos plastificante e antiplastificante comparáveis aos dos biopolímeros (SHIMAZU, 2007).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram utilizados para validação dos dados termodinâmicos: a linguagem de programação Python, com auxílio da plataforma *google colab*, o software Microsoft Excel e o *Peng-Robinson Equation of State*. A Figura 1 ilustra o fluxograma referente aos procedimentos empregados para a obtenção dos resultados.

Figura 1. Fluxograma do passo a passo metodológico. Fonte: Autor, 2024.

Componentes	{ Selecionar o componente { Selecionar base de dados via pesquisa na literatura (Nist)
Modelos	{ Utilizar a equação de Clausis-Clapeyron por liarização matemática { Utilização a equação de Antoine através do Excel pela ferramenta solver { Utilizar a equação de estado de Peng-Robinson através do programa Equation of State
Tratamento dos dados	{ Gerar os gráficos pressão vs temperatura { Calcular os desvios médios e máximos dos valores obtidos pelas medelos e a base de dados

Por meio de uma revisão bibliográfica, foram adquiridos os dados experimentais de temperatura e pressão de vapor para o composto puro glicerol, conforme documentado nos artigos de referência. A faixa desses dados encontra-se detalhada na Tabela 1.

Tabela 1. Faixas de temperatura e pressão experimentais do glicerol.

Faixa de temperatura (K)	Faixa de pressão (Pa)	Referência
352,60 – 436,13	5,28 – 1087,35	Ref. (Szalkai, 2015)
351,80 – 462,86	5,83 – 4099,00	Ref. (Mokbel, 2012)

Fonte: Autor, 2024.

Para realizar o ajuste dos dados, foram aplicadas equações e relações algébricas. Na termodinâmica, as equações de estado desempenham um papel fundamental, representando as relações matemáticas entre diversas grandezas e funções de um sistema. A equação de Clausius-Clapeyron (Equação 1), em particular, oferece uma relação quantitativa entre a pressão de vapor e a temperatura, permitindo a previsão da taxa de variação dessas importantes grandezas termodinâmicas.

$$\ln \ln P = A - \frac{B}{T}$$

Equação 1

Para determinar os parâmetros A e B , foi essencial empregar uma técnica matemática chamada regressão linear. Nesse processo, foram correlacionados os termos da equação de tal forma que se assemelham ao comportamento de uma reta.

O código em Python, detalhado na Figura 2, foi desenvolvido para analisar o comportamento dos dados termodinâmicos em diversas faixas de pressões e temperaturas. Isso foi realizado através da criação de gráficos, permitindo uma melhor compreensão dessas relações e obtenção dos coeficientes A e B .

Figura 2. Código em Python *via google colab*.

```
from google.colab import drive
drive.mount('/content/drive/')

Mounted at /content/drive/

import statsmodels.api as sm
from statsmodels.formula.api import ols
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy
from numpy import log as ln

# inicializando
eixo_x = []
eixo_y = []
eixo_xlin = []
eixo_ylin = []

# acessando os dados de pressão e temperatura
artigo = open('/content/drive/MyDrive/Mestrado/dados.txt', 'r')
for line in artigo:
    line = line.strip()
    x, y = line.split()

    floatx = float(x)
    floaty = float(y)
    eixo_x.append(floatx)
    eixo_y.append(floaty)

    #linearizando
    eixo_xlin.append((1/floatx))
    eixo_ylin.append(ln(floaty))

artigo.close()

# para renderizar o gráfico temperatura vs pressão
plt.plot(eixo_x, eixo_y)
# legendas
plt.xlabel('Temperature (K)')
plt.ylabel('Vapor pressure (Pa)')
```

Fonte: Autor, 2024.

Outra correlação empírica importante é a equação de Antoine (Equação 2), que descreve a relação entre a pressão de vapor e a temperatura de substâncias puras. Essa equação é derivada da relação de Clausius-Clapeyron, conhecida como a base fundamental da

termodinâmica na físico-química.

$$\log \log P = A - \frac{B}{T+C}$$

Equação 2

Para a obtenção dos coeficientes *A*, *B* e *C* na equação de Antoine, foi utilizado o *software* Microsoft Excel em conjunto com a ferramenta *solver*. Através de iterações matemáticas, o *solver* permitiu encontrar esses coeficientes de maneira eficiente e precisa.

Na vasta gama de modelos termodinâmicos encontrados na literatura, os modelos preditivos se destacam por dispensarem a necessidade de parametrização por meio de dados experimentais. Nesse contexto, a equação de estado de Peng-Robinson (Equação 3) emerge como uma escolha ideal para a realização desse tipo de modelo preditivo, e foi a abordagem adotada para obter os dados preditivos neste estudo.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{aV}{V_m^2 + 2V_m b - b^2}$$

Equação 3

O programa *Peng-Robinson Equation of State* (Sandler, 1989) foi a plataforma escolhida para a realização dos cálculos do modelo preditivo. Este programa utiliza a equação de estado para determinar as pressões calculadas em componentes específicos e faixas de temperatura desejadas, além de gerar gráficos comparativos para análise.

Por fim, os desvios médios (AAD) e desvios máximos (MD) em pressão foram calculados através das Equações 4 e 5.

$$AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|P_{exp,i} - P_{calc,i}|}{P_{exp,i}}$$

$$MD = \frac{|P_{exp,i} - P_{calc,i}|}{P_{exp,i}} \times 100$$

Equação 5

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da metodologia proposta, foi possível obter todos os dados referente as pressões calculadas através dos modelos termodinâmicos descritos anteriormente. Na Tabela 2, encontram-se os valores dos coeficientes de Clausius-Clapeyron e Antoine de cada intervalo de dados.

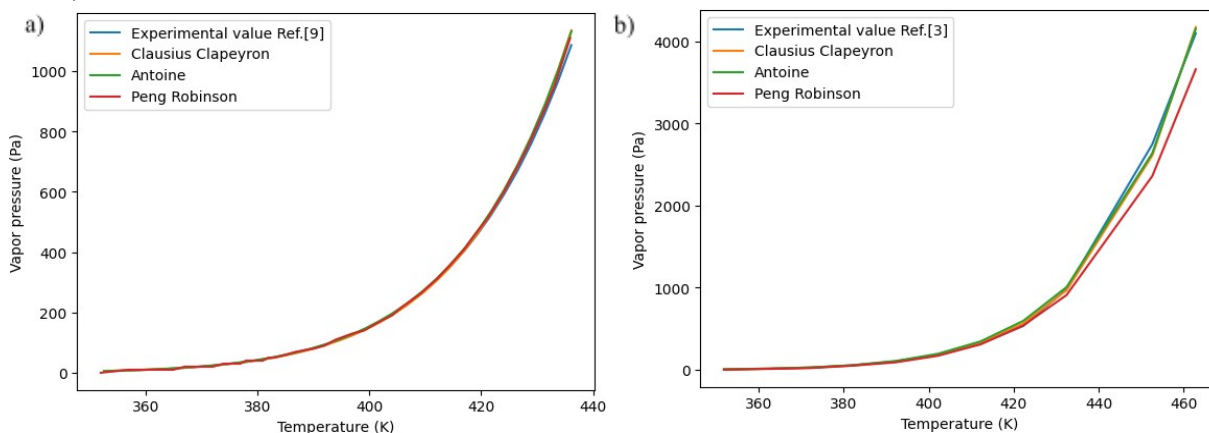
Tabela 2. Valores dos coeficientes de Clausius-Clapeyron e Antoine para determinadas faixas de temperatura.

Modelo	Faixa de temperatura (K)	Coeficiente A	Coeficiente B	Coeficiente C
Clausius-Cla peyron	352,60 – 436,13	29,5395	-9815,6044	-
	351,80 – 462,86	29,1074	-9614,0283	-
Antoine	352,60 – 436,13	6,8190	3520,0170	-34,5590
	351,80 – 462,86	6,6720	3450,6010	-34,4180

Fonte: Autor, 2024.

Com o objetivo de avaliar a convergência dos dados e validar os resultados obtidos para cada modelo, foram criadas curvas que relacionam temperatura e pressão, como evidenciado na Figura 3. Essas curvas possibilitaram a comparação entre o comportamento dos dados experimentais referenciados na literatura e os dados calculados a partir dos modelos termodinâmicos utilizados.

Figura 3. Gráfico comparativo de pressão vs temperatura dos modelos. a) para o intervalo de 353 K – 436 K Ref. (Szalkai, 2015) b) para o intervalo de 352 K – 462 K, Ref. (Mokbel, 2012).



Fonte: Autor, 2024.

A concordância entre os dados experimentais e o modelo termodinâmico foi observada dentro da incerteza experimental. Na Tabela 3, seguem os desvios médios e desvio máximo em pressão de cada modelo:

Tabela 3. Intervalo percentual dos desvios médios e máximos de cada modelo.

Modelo	Desvios médios (AAD)	Desvios máximos (MD)
Clausius-Clapeyron	0,05 % – 0,25 %	1,65% – 2,77 %
Antoine	0,08% – 0,52 %	2,66% – 6,29 %
Peng-Robinson	0,16% – 1,25%	5,47 % – 13,72 %

Fonte: Autor, 2024.

A aplicação das técnicas de modelagem, linearização e tratamento de dados por meio das ferramentas computacionais resultou na obtenção de gráficos comparativos entre os dados experimentais e os modelos termodinâmicos. Os resultados revelaram que os modelos apresentaram dados, com desvios médios inferiores a 3%. Destaca-se que a concordância entre os dados experimentais e o modelo termodinâmico foi observada dentro da incerteza experimental. Na análise dos desvios médios e máximos de pressão de cada modelo, verificou-se que o modelo de Clausius-Clapeyron apresentou os menores desvios, seguido pelo modelo Antoine e, por fim, o modelo Peng-Robinson, que apresentou maiores desvios, embora ainda dentro de limites aceitáveis, lembrando ser de caráter preditivo. Esses resultados ressaltam a importância da escolha adequada do modelo termodinâmico para representar e prever com precisão o comportamento das substâncias em estudo.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Resolução nº 386, de 05 de agosto de 1999. Regulamento técnico sobre aditivos utilizados segundo as boas práticas de fabricação e suas funções. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 de agosto de 1999.

Díaz-Álvarez, A. E.; Francos, J.; Lastra-Barreira, B.; Crochet, P.; Cadierno, V.; Glycerol and derived solvents: new sustainable Penido Vol. 14, No. 3 549 reaction media for organic synthesis. Chemical Communications 2011, 47, 6208.

LÓPES, FD; REVILLA, JLG; MUNILLA, MH. Glicerol. In: Manual dos Derivados da Cana-de-Açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia. Brasília: ABIPTI, cap. 5.4, pp. 393-17. 1999.

Mokbel, I.; Sawaya, T.; Zanota, M.-L.; Naccoul, R. A.; Jose, J.; de Bellefon, C. Vapor–Liquid Equilibria of Glycerol, 1,3-Propanediol, Glycerol + Water, and Glycerol + 1,3-Propanediol. J. Chem. Eng. Data 2012, 57, 284– 289, DOI: 10.1021/je200766t.

MORRISON, LR. Glycerol. In: Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley, pp. 921-932, 1994.

REHM, H. Microbial production of glycerol and other polyols. In: Biotechnology vol. 6B. Special microbial process. Weinheim: VCH, pp. 52-64, 1988.

SANDLER, S. I., Chemical and Engineering Thermodynamics - 2ª ed., John Wiley & Sons, 1989.

SHIMAZU, A.A; MALI, S.; GROSSMANN, E. Efeitos plastificantes e antilplastificante do glycerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. Ciências de Alimentos. Ciências Agrárias, Londrina, Londrina, v. 28, n.1, p. 79-88, jan/mar.2007.

Szalkai, István, Attila Sebestyén, Biancamaria Della-Vecchia, Tamás Kristóf, László Kótai, and Ferenc Bódi. "Comparison of Two Variable Interpolation Methods for Predicting the Vapour Pressure of Aqueous Glycerol Solutions." Hungarian Journal of Industrial Chemistry 43.2 (2015): 67-71. Web.

Verevkin SP, Zaitsau DH, Emel'yanenko VN, Zhabina AA. 2015. Thermodynamic properties of glycerol: experimental and theoretical study. Fluid Phase Equilib. 397:87–94.

Zhou, C. H.; Beltramini, J. N.; Fan, Y. X.; Lu, G. Q.; Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 527.