



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ – Brasil

AVALIAÇÃO DO USO DA EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON E MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS NA PREDIÇÃO DA DENSIDADE DE BIODIESEL

BARROS*¹, K. S.; ARVELOS, S.², S. ROMANIELO³, L. L.

¹Aluno da FEQUI/UFU ²Doutoranda do PPGEQ/UFU ³Professora da FEQUI/UFU
Faculdade de Engenharia Química - Universidade Federal de Uberlândia
Endereço – UFU, Avenida João Naves de Ávila, 2121, CEP. 30408-000 – Uberlândia – MG
e-mail: lucienne@ufu.br

RESUMO - O biodiesel é uma mistura de alquil-ésteres de ácidos graxos, produzidos, principalmente, a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais com alcoóis de cadeia curta. Este biocombustível tem se tornado uma alternativa interessante para o uso nos motores diesel, por possuir propriedades similares ao óleo diesel mineral. A densidade do biodiesel é uma importante propriedade termodinâmica e uma das ferramentas disponíveis para sua determinação é a equação de estado cúbica de Peng-Robinson. No entanto, para seu uso, é necessária a determinação de temperatura e pressão críticas e fator acêntrico do fluido. Embora não haja valores experimentais de tais propriedades reportados na literatura para a maioria dos ésteres que compõem o fluido aqui estudado, é possível predizê-las. Assim, o presente trabalho visa a determinação da densidade de biodieseis provenientes de diversas fontes, utilizando a equação de Peng-Robinson em associação com métodos de contribuição de grupo de Marrero-Gani e Joback-Reid para a temperatura e pressão crítica dos ésteres puros; e os métodos de Ambrose-Walton e Han-Peng para o fator acêntrico. Serão testados biodieseis de sete diferentes fontes: Soja, Mamona, Dendê, Coco, Algodão, Gordura de Frango e Sebo Bovino Metílicos.

Palavras chave: biocombustível, métodos de contribuição de grupos, ésteres.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o consumo mundial de energia se tornou muito dependente do petróleo, gás natural e carvão. Estas fontes são limitadas e têm previsão de esgotamento em um tempo não muito distante, o que torna a busca por métodos alternativos de energia de suma importância (ALDRIGH *et al.*, 2012).

O biodiesel é uma mistura de alquil-ésteres de ácidos graxos, produzidos, principalmente, a partir de uma reação de transesterificação catalítica de óleos vegetais com alcoóis de cadeia curta. Este biocombustível tem se tornado uma alternativa interessante para queima nos motores à diesel

fóssil, por possuir propriedades similares ao óleo diesel mineral, podendo, inclusive, substituí-lo com poucas modificações do motor (MACHADO *et al.*, 2006).

Além dos óleos vegetais, gorduras animais também representam junto com os óleos as principais matérias-primas para produção de biodiesel. Como exemplos de óleos, cita-se os óleos provenientes de: soja e mamona. Um exemplo de gordura animal utilizada é o sebo bovino (GAUER, 2012).

O Brasil, devido a sua ampla biodiversidade, tem diferentes fontes vegetais promissoras para produção deste biocombustível. O governo federal, por meio do Programa Nacional de Produção e Uso de

Biodiesel, autoriza a adição de 2 % deste combustível ao óleo diesel de origem fóssil, sendo que esta percentagem de adição passou para 3% a partir de Junho de 2008. A partir de 2013, serão necessários aproximadamente 2,5 bilhões de litros de biodiesel para atender à Lei 11097/2005, quando a adição de biodiesel ao óleo diesel deverá ser de 5% (TEIXEIRA e TAOUIL, 2010).

Esta adição representa uma melhora no diesel comercializado, tendo em vista que o biodiesel possui algumas características que representam vantagem sobre os combustíveis derivados do petróleo, tais como, virtualmente livre de enxofre e de compostos aromáticos; alto número de cetano; teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor; menor emissão de partículas, CO e CO₂; caráter não tóxico e biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis (FERRARI *et al.*, 2004).

Para otimização da manufatura do biodiesel, muitos estudos têm tentado desenvolver modelos que quantificam a relação entre condições operacionais e performance do processo. Para simulação de balanços de massa e energia, é essencial conhecer quatro propriedades termofísicas fundamentais: densidade do líquido, pressão de saturação, capacidade calorífica e entalpia de vaporização (DONG *et al.*, 2012).

Quanto à predição das densidades de biodieseis, uma ferramenta que se torna útil e é de fácil utilização é o uso de equações de estado cúbicas (EDEC). Dentre elas, uma equação de amplo estudo nas modelagens termodinâmicas dentro da Engenharia Química é a equação de Peng e Robinson (1972) – (PR).

Para o uso desta equação, faz-se necessário o conhecimento da temperatura crítica (T_c), da pressão crítica (P_c) e do fator acêntrico (ω) dos alquil-ésteres de ácidos graxos que compõe os biodieseis. Contudo, estas propriedades não podem ser obtidas experimentalmente para alguns ésteres de cadeia longa, pois estas substâncias sofrem degradação térmica antes que este ponto seja observado (ANIKKEEV *et al.*, 2012).

Este trabalho analisa a capacidade preditiva da equação de uma equação de estado cúbica para predição de densidade de

misturas de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa – biodieseis. Para o uso desta equação, os métodos de estimação de T_c , P_c e ω visando escolher a melhor combinação de parâmetros para determinação da propriedade de interesse.

METODOLOGIA

A equação de estado de Peng-Robinson foi utilizada para predição de densidade de ésteres puros e biodieseis. Esta equação de estado é representada pelo conjunto de Equações 1-4.

$$Z = \frac{1}{1 - b\rho} - \frac{a}{\rho RT \left(\frac{1}{\rho^2} + \frac{2b}{\rho} - \frac{1}{b^2} \right)} \quad (1)$$

Sendo a e b definidos como:

$$a_i = 0,45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \left[1 - (m) \left(1 - T_{ri}^{1/2} \right) \right]^2 \quad (2)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,266992\omega_i^2 \quad (3)$$

$$b_i = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4)$$

As regras de mistura convencionais são empregadas na equação de PR para os parâmetros de energia (a) e co-volume (b), como mostram as Equações 5 e 6:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \quad (5)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (6)$$

Para o uso da equação de PR, os métodos de contribuição de grupo de Joback e Reid (1987) - MJR e Marrero e Gani (2001) - MMG, os quais levam em consideração cada grupo funcional da molécula para avaliar T_c e P_c dos ésteres puros foram utilizados para estimar estas propriedades. As Equações do modelo de Joback-Reid são representadas pelas Equações 7-9 e as do modelo de Marrero-Gani pelas Equações 10-12. O cálculo da temperatura normal de ebulição se fez necessário, tendo em vista que esta variável é

utilizada para estimativa de T_c no método de Joback-Reid e para estimativa do fator acêntrico.

$$T_b = 198 + \sum_k N_k(T_{bk}) \quad (7)$$

$$T_c = T_b \left[1 + (1,242 + \sum_k N_k(T_{ck}))^{-1} \right] \quad (8)$$

$$P_c = M_w \left[0,339 + \sum_k N_k(P_{ck}) \right]^{-2} \quad (9)$$

$$T_b = 222,543 * \ln(\sum_k N_k T_{bk}) \quad (10)$$

$$T_c = 231,239 * \ln(\sum_k N_k T_{ck}) \quad (11)$$

$$P_c = \left[\sum_k N_k P_{ck} + 0,11 \right]^{-2} + 5,98 \quad (12)$$

Para estimativa do fator acêntrico, os métodos de Ambrose e Walton (1989) – (MAW) Equações 13 - e Han-Peng (1993) – (MHP) Equação 14 - são métodos de fácil aplicação.

$$\omega = - \frac{\ln(P_c/1,01325) + f^{(0)}(T_{br})}{f^{(1)}(T_{br})} \quad (13)$$

No MAW, $f^{(0)}$ e $f^{(1)}$ são funções da temperatura normal de ebulição reduzida.

$$\omega = 0,004433[\ln(3,3063 + \sum_k N_k \varepsilon_k)]^{3,651} \quad (14)$$

Os métodos de estimação de propriedades citados foram implementados em planilhas de Excel 2007. As substâncias puras avaliadas

foram as que formam predominantemente os biodieseis metílicos de soja, mamona, dendê e sebo bovino que são: metil laurato, miristato, estearato, palmitato, palmitoleato, oleato, linoleato, linolenato e ricinoleato.

Os parâmetros T_c , P_c e ω estimados foram utilizado para cálculo da densidade de ésteres puros com a equação de Peng-Robinson. Os dados experimentais de densidade de ésteres foram obtidos em Pratas *et al.*(2010; 2011). O intervalo de temperatura avaliado está compreendido entre 278 e 373 K, com média de 20 pontos experimentais para cada éster e incerteza na medida menor que 1%. Para o metil ricinoleato, um único dado experimental foi avaliado, referente à ficha de segurança do produto comercializado pela empresa Sigma-Aldrich.

Num segundo momento, a densidade de biodieseis metílicos provenientes de óleos soja mamona, dendê, coco, algodão, gordura de frango e sebo bovino foram calculados utilizando as regras de mistura representadas pelas Equações 5-6. Os dados experimentais utilizados para avaliação da predição estão disponíveis em Cavalcante (2010). Na Tabela 1 são apresentadas as fórmulas químicas, frações mássicas e a massa molar (M_w) de cada éster dependendo da matéria-prima utilizada para sua produção e a respectiva massa molar de cada éster.

A rotina para cálculo de densidade foi implementada em Maple® 15.

Tabela 1 – Massas molares, frações mássicas de ésteres metílicos presentes em biodieseis provenientes de diferentes matérias-primas

Éster metílico	Fração molar								
	Fórmula química	M_w [g/mol]	Dendê	Soja	Mamona	Coco	Algodão	Gordura Frango	Sebo bovino
Laurato	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214,344	0,0120	0,0006	0	0,6947	0,0013	0,0003	0,0004
Miristato	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242,398	0,0112	0,111	0	0,156	0,0102	0,0067	0,0158
Palmitato	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270,451	0,3901	0,0283	0,0034	0,0404	0,0994	0,0852	0,2619
Palmitoleato	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268,435	0	0,0006	0,0154	0,0577	0,1095	0,2478	0,1128
Estearato	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298,504	0,0523	0,2374	0,0092	0,0159	0,0692	0,0529	0,1212
Oleato	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296,488	0,3817	0,5556	0,0461	0,0325	0,5627	0,478	0,1528
Linoleato	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294,472	0,1413	0,0553	0,0546	0,0024	0,1295	0,119	0,3313
Linolenato	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292,456	0,0072	0,0028	0,0041	0	0,0083	0,0045	0,0024
Ricinoleato	C ₁₉ H ₃₆ O ₃	312,49	0	0	0,8625	0	0	0	0

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os parâmetros T_c , P_c e ω calculados por diferentes métodos são apresentados na Tabela 2. Avaliando a Tabela 2, pode ser notado que o MMG e o MJR apresentam estimativas de T_c e P_c próximas para os ésteres de menor cadeia carbônica.

As estimativas de ω mais dissimilares entre si referem-se ao MHP em relação ao MAW com T_c e P_c do MMG. Esta última combinação de parâmetros oferece as menores estimativas de ω .

A Tabela 3 apresenta os desvios médios relativos no valor da densidade predita de ésteres puros à pressão ambiente utilizando a equação de Peng-Robinson com diferentes combinações de parâmetros T_c , P_c e ω .

Pode ser observado na Tabela 3 que, exceto para o metil ricinoleato, a combinação de parâmetros T_c e P_c estimados pelo MMG e ω estimado pelo MHP apresenta as melhores correlações dos dados experimentais. Para o metil ricinoleato, nenhuma correlação apresentou-se efetivamente adequada para predição do dado experimental.

Tabela 2 - Parâmetros estimados de temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (ω) estimados pelos diferentes métodos para ésteres metílicos de interesse

Éster metílico	MJR		MMG		MAW com T_c e P_c do MJR	MAW com T_c e P_c do MMG	MHP
	T_c [K]	P_c [bar]	T_c [K]	P_c [bar]		ω [-]	
Laurato	721,20	16,51	710,13	17,49	0,7623	0,6268	0,7318
Miristato	765,74	14,21	737,08	15,63	0,8247	0,6462	0,8066
Palmitato	811,52	12,35	761,21	14,19	0,8644	0,6587	0,8786
Palmitoleato	820,38	12,82	764,70	14,39	0,8497	1,0909	0,8786
Estearato	858,95	10,84	783,07	13,05	0,8758	0,6669	0,9481
Oleato	866,94	11,22	786,24	13,21	0,8706	0,6678	0,9834
Linoleato	875,31	11,62	789,37	13,37	0,8623	0,6690	0,9511
Linolenato	884,05	12,05	792,46	13,54	1,0909	0,6707	0,9526
Ricinoleato	967,34	12,10	816,43	6,62	0,6601	0,8027	1,0934

Tabela 3 – Desvio médio relativo (DMR), combinação de parâmetros de T_c , P_c e ω e uso da equação de PR para predição de densidade de ésteres puros e no intervalo de T de 278 à 363 K

Éster metílico	DMR [%]			
	MJR para T_c e P_c + ω de MHP	MMG para T_c e P_c + ω de MHP	MJR para T_c e P_c + ω de MAW	MMG para T_c e P_c + ω de MAW
Laurato	17,59	11,54	17,47	12,02
Miristato	23,15	13,33	23,09	12,64
Palmitato	28,51	13,14	28,55	14,00
Palmitoleato	27,18	13,00	27,25	13,80
Estearato	33,88	13,60	34,03	14,61
Oleato	34,06	15,20	34,27	16,20
Linoleato	33,66	16,22	33,83	17,12
Linolenato	32,29	16,02	32,49	16,92
Recinoleico	36,32	59,18	36,32	59,50

* DMR=100%*(1/Np)*Σ|valor medido-valor estimado|/valor medido. DMR's variando entre ±1,5%. Maiores desvios nas menores temperaturas.

A Tabela 4 apresenta a correlação aos dados experimentais dos dados estimados de densidade de biodieseis utilizando a equação de Peng-Robinson com diferentes parâmetros T_c , P_c e ω . Pode ser notado que, exceto para o biodiesel de mamona, que os parâmetros T_c e P_c estimados pelo MMG foram os mais eficientes para predição da densidade de biodieseis, mantendo o comportamento visualizado para ésteres puros. A melhor combinação para representar a densidade de ésteres puros (T_c e P_c calculadas pelo MMG e

ω pelo MHP) não foi eficaz para a predição de densidade de misturas. O MHP apresenta melhores estimadas de fator acêntrico que o MAW, contudo, o efeito do fator acêntrico no cálculo da densidade é muito pequeno.

A densidade do biodiesel de mamona não foi bem representada por nenhuma das combinações de parâmetros, o que provavelmente acontece devido aos altos erros associados à estimação de T_c , P_c e ω do metil ricinoleato, éster majoritário na composição deste biodiesel.

Tabela 4 – Desvio médio relativo (DMR), combinação de parâmetros de T_c , P_c e ω e uso da equação de Peng-Robinson para predição de densidade de biodieseis de diferentes fontes à pressão atmosférica e no intervalo de temperatura de 288 à 363 K

Fonte	DMR [%]			
	MJR para T_c e	MMG para T_c e	MJR para T_c e P_c +	MMG para T_c e P_c +
	P_c + ω de MHP	P_c + ω de MHP	ω de MAW	ω de MAW
Dendê	31,195	13,747	31,345	14,690
Mamona	34,805	55,561	34,823	55,975
Soja	31,592	14,198	31,779	14,452
Algodão	33,36	15,52	33,54	16,49
Gordura de Frango	32,14	14,47	32,31	15,43
Coco	23,33	13,99	23,36	14,62
Sebo bovino	30,460	13,383	30,607	14,305

CONCLUSÕES

A partir dos dados encontrados no presente trabalho, ficou nítida a importância do estudo rigoroso da densidade de biodieseis devido à presença de vários ésteres que possuem propriedades distintas.

A combinação de parâmetros T_c e P_c estimados pelo Método de Marrero e Gani e ω estimado pelo Método de Han-Peng apresenta uma alternativa com menores erros associados à predição de ésteres de cadeia longa variando de 12 e 18 carbonos.

Esta melhor combinação de parâmetros que representa os ésteres puros também foi a melhor combinação para representação das misturas de ésteres (biodieseis). Em geral, os desvios médios observados para a predição de densidade dos ésteres puros majoritários se mantêm quando se prediz a densidade de biodieseis.

NOMENCLATURA

Abreviaturas

EDEC – Equação de estado cúbica
DMR – Desvio médio reativo
MAW – Método de Ambrose e Walton
MHP – Método de Han e Peng
MJR – Método de Joback e Reid
MMG – Método de Marrero e Gani
PR – Equação de Peng-Robinson

Símbolos

a – Parâmetro da equação de Peng-Robinson
 b – Parâmetro co-volume da equação de Peng-Robinson [cm³/mol]
 i e j – Índices relativos aos componentes [-]
 k – Índice relativo ao subgrupo [-]
 P – Pressão [bar]
 P_c – Pressão crítica [bar]
 P_{ck} – Contribuição de cada grupo funcional nos métodos de Marrero-Gani e Joback-Reid para a estimação de pressão crítica[-]

m – Função do fator acêntrico na equação de Peng e Robinson [-]
 M_w – Massa molar [g/mol]
 N_k – Número de grupos funcionais dos métodos de Marrero-Gani, Joback-Reid e Han-Peng [-]
 N_p – Número de pontos [-]
 R – Constante universal dos gases [cm³.bar.mol⁻¹K⁻¹]
 T – Temperatura [K]
 T_b – Temperatura normal de ebulição [K]
 T_{bk} – Contribuição de cada grupo funcional nos métodos de Marrero-Gani e Joback-Reid para a estimação de temperatura normal de ebulição [-]
 T_r – Temperatura reduzida [-]
 T_c – Temperatura crítica [K]
 T_{ck} – Contribuição de cada grupo funcional nos métodos de Marrero-Gani e Joback-Reid para a estimação de temperatura crítica [-]
 T_r – Temperatura reduzida [-]
 x_i ou x_j – Fração molar dos componentes i e j [-]
 Z – Fator de compressibilidade [-]

Letras gregas

ε_k – Contribuição de cada grupo funcional no método de Han-Peng [-]
 ω – Fator acêntrico [-]
 ρ – Densidade

REFERÊNCIAS

- ALDRIGH, B. I.; OLIVEIRA, M.; TALHAMENTO, A.; VANIER, N. L.; CASARIL, J.; ELIAS, M. C. (2012), “Efeitos do resfriamento dos grãos no armazenamento sobre o rendimento e a qualidade do óleo de soja para biodiesel.” Anais do 21º Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-RS.
- AMBROSE, D.; WALTON, J. (1989), “Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols.” Pure & Applied Chemistry, 61, 1395.
- ANIKEEV, V.; STEPANOV, D.; YERMAKOVA, A. (2012), “Thermodynamics of phase and chemical equilibrium in the process of biodiesel fuel synthesis in subcritical and supercritical methanol.” Ind. Eng. Chem. Res., 51, 4783-4796.
- CAVALCANTE, R. M. (2012), Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas, DEQ/UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, (dissertação de mestrado), 85p.
- DONG, N. H.; THUY, N. T.; THO, V. D. S. (2012), “Predicting the temperature / pressure dependent density of biodieselfuels”. Petroleum processing, 10, 46-58.
- FERRARI, R. A, OLIVEIRA, V. S., SCABIO, A. Biodiesel de soja — Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Universidade Estadual de Ponta Grossa – PR. 2004.
- GAUER, M. A. (2012), Avaliação do desempenho das emissões gasosas decorrentes do uso de biodiesel de soja e de sebo bovino em diferentes misturas com diesel em um motor gerador, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, Guarapuava-PR (dissertação de mestrado), 155p.
- HAN, B. X.; PENG, D. Y. (1993), “A group-contribution correlation for predicting the acentric factors of organic compounds.” Can. J. Chem. Eng., 71, 332-334.
- JOBACK, K. G.; REID, R. C. (1987), “Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions.” Chem. Eng. Comm., 57, 233-243.
- MACHADO, Y. L., ALBUQUERQUE, M. C. G., FIRMIANO, L. R., PARENTE JR, E. J. S., TORRES, A. E. B., AZEVEDO, D. C. S., CAVALCANTE JR, C. L. Blends de Biodiesel Usando Diferentes Fontes de Biomassa. 1º Congresso Brasileiro de Tecnologia de Biodiesel: Artigos Técnico Científicos, v. 2, p. 268-271, 2006.
- MARRERO, J.; GANI, R. (2001), “Group-contribution based estimation of pure component.” Fluid Phase Equilibria, 183-184, 183-208.
- PENG, D. Y. ROBINSON, D. B. (1976), “A new two-constant equation of state” Ind. Eng. Chem. Fund. 15, 59-64.
- PRATAS, M. J, FREITAS, S., OLIVEIRA, M. B., MONTEIRO, S. C., LIMA, A. S., COUTINHO, J. A. P. (2010), “Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters”
- PRATAS, M. J, FREITAS, S., OLIVEIRA, M. B., MONTEIRO, S. C., LIMA, A. S., COUTINHO, J. A. P. (2011), “Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Present in Biodiesel.”
- TEIXEIRA, M. C.; TAOUIL, D. S. G. (2010), “Biodiesel: uma energia alternativa e verde”. Vértices, 12, 17-40.