

PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE MISTURAS BINÁRIAS CONTENDO BIODIESEL E METANOL

T. M. B. U. MOREIRA¹, A. J. SILVA¹, B. S. COSTA² e E. E. G. ROJAS^{1,2}

¹ Universidade Federal Fluminense, Pós Graduação em Engenharia Mecânica

² Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia de Agronegócios

E-mail para contato: edwin@vm.uff.br

RESUMO – O biodiesel é um termo genérico que se refere a vários ácidos graxos mono-ésteres. É obtido a partir da conversão do triacilglicerídeo (óleos vegetais ou gorduras animais) através de vários processos de esterificação. Neste trabalho foram determinadas a viscosidade, massa específica e índice de refração de misturas binárias de biodiesel/metanol de 293,15 K até 313,15 K em diferentes concentrações. Os valores de viscosidade, densidade e índice de refração sofreram um decréscimo com o aumento da temperatura. Em relação à concentração, se observou uma relação indireta entre a concentração de metanol e as propriedades termofísicas. Os resultados obtidos foram correlacionados usando equações empíricas obtendo-se um bom ajuste entre os dados experimentais e os calculados. O conhecimento dessas propriedades termofísicas do biodiesel e suas misturas pode ser empregado no projeto de equipamentos e sistemas de tubulações industriais do biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma atraente fonte de energia renovável que pode ser usada em substituição ao diesel mineral ou adicionado a ele. O processo de produção de biodiesel mais utilizado é a transesterificação, onde os triglicerídeos de óleos vegetais ou gorduras animais reagem com um álcool e são convertidos em alquil-ésteres e glicerina. O metanol é o álcool mais usado na produção do biodiesel, no entanto, outros álcoois também podem ser usados para sua produção, como etanol, propanol, isobutanol e butanol (Verduzco, 2013 ; Moser, 2009).

Existem algumas vantagens do biodiesel em relação ao diesel, incluindo o fato de ser uma fonte de energia renovável, sua baixa inflamabilidade, o que o torna mais seguro em termos de transporte e armazenamento, sua inerente lubrificidade e degradabilidade, além disso, é seguro para uso em todos os motores a diesel, sendo virtualmente livres de enxofre e aromáticos (Verduzco, 2013 ; Moser, 2009).

O conhecimento das propriedades termofísicas das substâncias e suas misturas é importante em termos de projeto de unidades de processo, bem como em termos da obtenção da especificação comercial das substâncias. A viscosidade e massa específica do biodiesel são propriedades de grande importância, pois são largamente usadas nos modelos de combustão e no projeto das operações de controle de processo e na determinação da qualidade do combustível. A massa específica é comumente usada em inúmeras operações unitárias para a produção do biodiesel, reatores, unidades de destilação, tanques de armazenamento e tubulações. A viscosidade é a propriedade física da substância que expressa sua resistência ao escoamento, é importante no

projeto de equipamentos a serem usados na indústria, tais como tubulações e colunas de destilação (Verduzco, 2013, Moradi, 2013, Ustra, 2013).

O objetivo deste trabalho é determinar a viscosidade, massa específica e índice de refração de misturas biodiesel/metanol de 293,15K até 313,15K em diferentes concentrações de metanol.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se biodiesel (CESBRA química S/A, Brasil) e metanol espectroscópico (Vetec Química Fina, Brasil). As misturas de biodiesel e álcool foram preparadas em base molar, nas frações molares de biodiesel de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 utilizando-se uma balança analítica de precisão de $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ g. Avaliou-se a massa específica, índice de refração e viscosidade das misturas bem como do biodiesel puro nas temperaturas de 293,15, 298,15, 303,15, 308,15 e 313,15K.

As amostras foram preparadas em três repetições e as propriedades apresentadas são resultado da média dos valores obtidos para cada amostra analisada. Os dados experimentais foram analisados utilizando o pacote Origin® 7.0.

A massa específica foi medida usando-se um densímetro de tubo vibratório (Anton Paar DMA4500M, Graz, Áustria) que possui precisão de $\pm 1,0 \cdot 10^{-5}$ g/cm³, os índices de refração (n) das amostras foram medidos usando-se um refratômetro digital (Abbemat RXA170 Anton Paar, Graz, Áustria) acoplado ao densímetro digital com precisão de $\pm 4,0 \cdot 10^{-5}$. Tanto o densímetro como o refratômetro estavam acoplados a um carregador automático de amostras (Xsample 122 Anton Paar, Graz, Austria). A viscosidade foi medida usando-se o reômetro rotacional Thermo Haake MARS (Modular Advanced Rheometer System, Alemanha) utilizando-se geometria cone (C60/1°TiL) e placa (MPC 60). Os dados obtidos nos ensaios foram manipulados com o auxílio do software Haake RheoWin® Data Manager. (versão 4.41.0000).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Massa Específica e Índice de Refração

Os resultados experimentais de massa específica do biodiesel e suas misturas com metanol constam na Figura 1. Em uma dada temperatura, quanto maior a proporção de biodiesel na mistura biodiesel/etanol, maior a sua massa específica. À medida que se aumenta a temperatura a massa específica tanto do biodiesel como de suas misturas com o metanol diminui. Um comportamento similar foi encontrado para o índice de refração, para as mesmas condições de temperatura e composição da mistura, os resultados estão apresentados na Figura 2, Alkindi *et al.* (2008) concluíram em seus estudos que à medida que se adicionava etanol ao glicerol, que é um co-produto do processo de fabricação do biodiesel, tanto o índice de refração como a massa específica das misturas diminuía, a mesma tendência observada para os resultados obtidos experimentalmente para as misturas biodiesel/metanol.

A massa específica e o índice de refração variaram linearmente com a temperatura (T) nas

condições estudadas e podem ser estimados usando um modelo linear genérico apresentado na equação 1:

$$\psi = A + BT \quad (1)$$

onde ψ é a propriedade termofísica e A e B são constantes obtidas a partir dos dados experimentais. A Tabela 1 contém os coeficientes obtidos a partir da regressão dos dados de massa específica e índice de refração. Os dados experimentais de massa específica e índice de refração puderam ser adequadamente representados pelo modelo linear proposto (equação 1) apresentando coeficientes de correlação (R^2) maiores do que 0,99 em todas as condições analisadas e os valores calculados a partir das equações encontram-se apresentados nas Figuras 1 e 2. Os resultados obtidos encontram-se em acordo com aqueles disponíveis na literatura, Ustra *et al* (2013), que analisaram a influência da temperatura na massa específica de ésteres metílicos e mel, respectivamente, também encontraram uma dependência linear da massa específica em relação à temperatura.

Tabela 1: Parâmetros ajustados para o modelo matemático polinomial (equação 1) para massa específica (ρ) e índice de refração (n) de misturas biodiesel/metanol, onde w é dado em fração molar de biodiesel.

w	$\rho / \text{kg/m}^3$			n		
	A	B	R^2	A	B	R^2
1,0	1095,1619	-0,7253	1,0000	1,576	-0,0004	1,0000
0,8	1096,7775	-0,7397	1,0000	1,5733	-0,0004	1,0000
0,6	1096,8782	-0,7539	1,0000	1,5684	-0,0004	0,9999
0,4	1095,6644	-0,7745	1,0000	1,5575	-0,0004	0,9994
0,2	1091,6310	-0,8153	1,0000	1,5406	-0,0004	1,0000

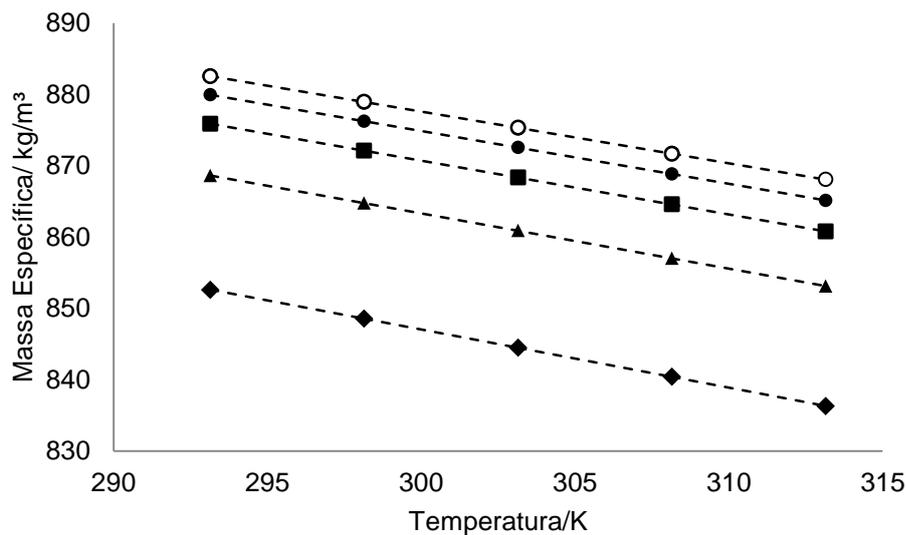


Figura 1: Variação da massa específica em função da temperatura. (○ 1,0 ● 0,8 ■ 0,6 ▲ 0,4 ◆ 0,2 em fração molar de biodiesel, -- curvas obtidas a partir dos dados calculados através da regressão linear).

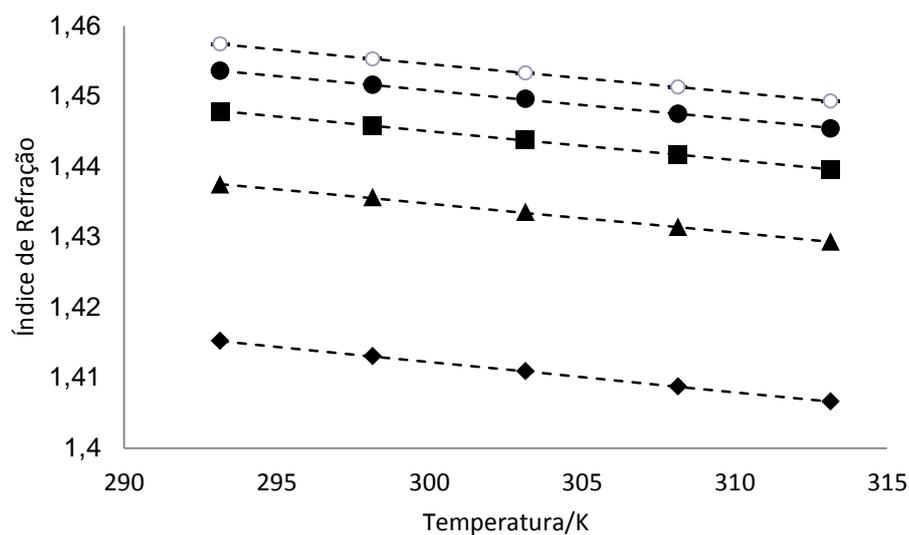


Figura 2: Variação do índice de refração em função da temperatura. (○ 1,0 ● 0,8 ■ 0,6 ▲ 0,4 ◆ 0,2 em fração molar de biodiesel, -- curvas obtidas a partir dos dados calculados através da regressão linear).

3.3. Viscosidade

A viscosidade das misturas binárias biodiesel/metanol diminui à medida que a mistura torna-se mais concentrada em metanol e o aumento da temperatura também causa uma diminuição da viscosidade. Alkindi *et al.* (2008) verificaram que à medida de se adicionava etanol ao glicerol, a mistura tinha sua viscosidade diminuída, assim como ocorreu com a adição de metanol ao biodiesel. Em relação ao efeito do aumento da variação da viscosidade, Ustra *et al.* (2013) concluíram que o aumento da temperatura levava à uma diminuição da viscosidade de ésteres metílicos obtidos a partir do óleo de soja, mesmo efeito observado para o biodiesel e suas misturas com etanol analisadas. Os dados experimentais estão apresentados na Figura 3.

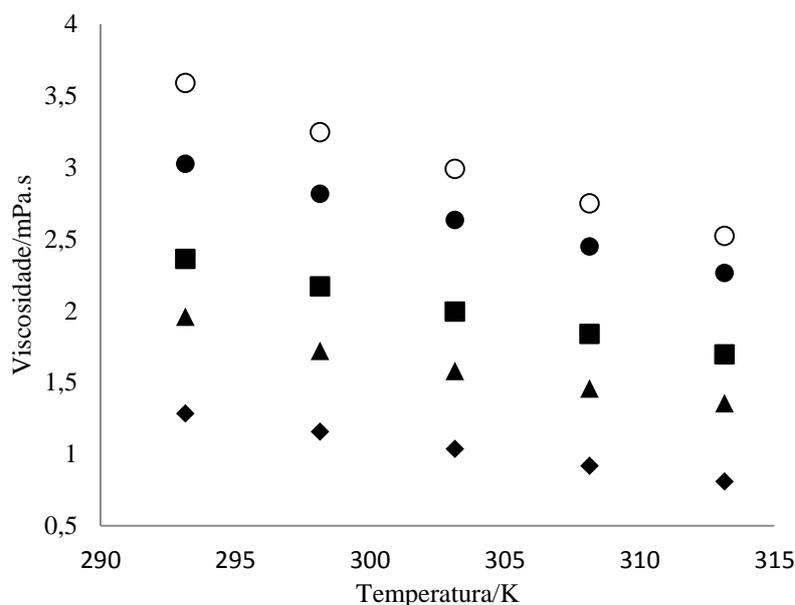


Figura 3: Variação da viscosidade em função da temperatura. (○ 1,0 ●0,8 ■0,6 ▲0,4 ◆0,2 em fração molar de biodiesel).

3.4. Efeito Combinado da Temperatura e Concentração

Costa *et al.* (2014) fizeram uso do modelo polinomial quadrático apresentado na equação 2 para descrever o comportamento de propriedades termofísicas de soluções aquosas de polietilenoglicol 1500 em função tanto da temperatura como em função da concentração do polietilenoglicol. Este mesmo modelo foi usado para descrever o comportamento das misturas analisadas em função da concentração de metanol e da temperatura.

$$\psi = \beta_0 + \beta_1 w + \beta_2 T + \beta_3 w^2 + \beta_4 T^2 + \beta_5 wT \quad (2)$$

Onde Ψ é a propriedade física da mistura (massa específico, índice de refração ou viscosidade) w é a fração molar de metanol, T é a temperatura do sistema e os coeficientes $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$ são obtidos através de uma regressão não linear.

Estão apresentados na Tabela 2 os parâmetros obtidos com o ajuste dos dados experimentais ao modelo matemático proposto (equação 2). Os parâmetros não significativos foram eliminados com base em $p > 0,05$.

Tabela 2: Parâmetros ajustados para o modelo matemático polinomial (equação 2) para massa específica (ρ), índice de refração (n) e viscosidade (μ) de misturas biodiesel/metanol.

ψ	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	R^2
$\rho / \text{kg/m}^3$	-	39,5117	-	-54,4976	-	-	0,9922
$\mu / \text{mPa.s}$	-	-12,2737	-0,3012	-	-	0,0330	0,9935
n	-	0,0169	-	-0,0751	-	-	0,9910

Como os valores obtidos de coeficiente de correlação (R^2) estão muito próximos da unidade, pode-se dizer que o modelo matemático utilizado se ajustou adequadamente aos dados experimentais.

Diante dos resultados obtidos a partir do modelo utilizado, apresentados na Tabela 2. A massa específica (ρ) e o índice de refração (n) apresentaram uma relação quadrática com a concentração de metanol e a influência da temperatura nessas propriedades foi desprezível em relação à influência exercida pela variação da concentração de metanol. A viscosidade apresentou uma dependência significativa tanto em relação à temperatura como em relação à concentração de metanol.

4. CONCLUSÕES

Os valores de viscosidade, densidade e índice de refração sofreram um decréscimo com o aumento da temperatura. Em relação à concentração, se observou uma relação indireta entre a concentração de metanol e as propriedades termofísicas. Os resultados obtidos foram correlacionados usando equações empíricas obtendo-se um bom ajuste entre os dados experimentais e os calculados.

5. REFERÊNCIAS

- ALKINDI, A. S., AL-WAHAIBI, Y. M., MUGGERIDGE, A. H. Physical properties (density, excess molar volume, viscosity, surface tension and refractive index) of ethanol + glycerol. *J. Chem. Eng. Data.* v. 53, p. 2793-2796, 2008.
- COSTA, S. B., ROJAS, E. E. G., COIMBRA, J. S. R., TEIXEIRA, J. A., ROMERO, T. J. Density, refractive index, apparent specific volume, and electrical conductivity of aqueous solutions of poly(ethylene glycol) 1500 at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* v. 59, p. 339-345, 2014.
- MORADI, G. R., KARAMI, B., MOHADESHI, M. Densities and kinematic viscosities in biodiesel-diesel blends at various temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* v. 58, p. 99-105, 2013.
- MOSER, B. R. Biodiesel production, properties and feedstocks. *In Vitro Cell. Dev. Biol.* v. 45, p. 229-266, 2009.
- USTRA, M. K., SILVA, J. R. F., ANSOLIN, M., BALEN, M., CANTELLI, K., ALKIMIM, I. P., MAZUTTI, M. A., VOLL, F. A. P., CABRAL, V. F., FILHO, C. L., CORAZZA, M. L., OLIVEIRA, J. V. Effect of temperature and composition in density, viscosity and thermal conductivity of fatty acid methyl esters from soybean, castor and *Jatropha curcas* oils. *J. Chem. Eng. Data.* v. 58, p. 460-466, 2013.
- VERDUZCO, L. F. R. Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: Empirical models. *Renew. and Sust. Energ. Rev.* v. 19, p. 652-665, 2013.