

# **ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DA EQUAÇÃO PENG-ROBINSON PARA O BIODIESEL ATRAVÉS DE VALORES DE MASSA ESPECÍFICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

R. M. CAVALCANTE<sup>1</sup>, S. P. de MAGALHÃES<sup>2</sup>, R. S. STEIN<sup>1,2</sup>, E. S. FIGUEIREDO<sup>2</sup>, S. M. C. da SILVA<sup>1</sup>, F. L. P. PESSOA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Energia/LACOL

E-mail para contato: shayane.pereira@int.gov.br

**RESUMO** – O biodiesel é um dos principais biocombustíveis produzidos no Brasil. Atualmente, todo o diesel comercializado no território brasileiro contém 7% (v/v) de biodiesel. O aumento do percentual na mistura deste ao óleo diesel interfere nas propriedades do combustível podendo afetar a performance do motor e as emissões de gases de combustão. O conhecimento de propriedades fluidodinâmicas como viscosidade e massa específica é importante por influírem na circulação e injeção do combustível. Para o biodiesel, esses valores variam de acordo com a matéria-prima utilizada em sua síntese. Entretanto, é possível prever essas propriedades, em função da temperatura e pressão, através do uso de equações de estado e o conhecimento de suas propriedades críticas. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é estimar os parâmetros da equação de estado cúbica de Peng-Robinson (PR) a fim de prever a massa específica do biodiesel. O modelo termodinâmico foi capaz de prever os valores de massa específica do biodiesel em função da temperatura com desvios absoluto pequenos (< 0,3%).

## **1. INTRODUÇÃO**

O biodiesel é um combustível derivado de fonte renovável que reduz a emissão de alguns gases poluentes, como o dióxido de carbono (Van Gerpen, 2005). A biomassa é uma importante fonte renovável de energia, podendo ser utilizada como combustível de forma direta ou indireta. O etanol e o biodiesel são exemplos de biocombustíveis obtidos através da conversão de biomassa a partir de diferentes processos como pirólise, hidrólise ácida, esterificação, entre outros (Magalhães, 2010).

A adição de biodiesel ao óleo diesel ajuda na redução da emissão de gases causadores do efeito estufa. O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu que, a partir de 1º de novembro de 2014, todo o óleo diesel comercializado no Brasil deve conter 7% (em volume) de biodiesel, ou seja, passou a ser obrigatória a utilização da mistura B7 em motores diesel (ANP, 2014).

A transesterificação é um dos processos mais utilizados na produção do biodiesel. Esta consiste na reação de um triglicerídeo (presentes nos óleos e gorduras) com um álcool de cadeia curta, obtendo-se uma mistura de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerina

(principal subproduto). A reação acontece normalmente na presença de um catalisador, sendo a rota alcalina a principal tecnologia utilizada em escala industrial.

Para garantir que o biodiesel possa ser utilizado sem causar danos aos motores a diesel é essencial que se conheçam as propriedades físicas, químicas e termodinâmicas do biocombustível. Algumas destas propriedades são de difícil medição e, portanto, são pouco encontradas na literatura (Cavalcante, 2010). A massa específica, por exemplo, é uma importante propriedade a ser conhecida, pois afeta diretamente a performance do motor e a emissão de gases. Um combustível com alto valor de massa específica pode fazer com que haja liberação de fumaça negra e de material particulado (Alptekin e Canakci, 2008).

A medida experimental da massa específica em função da temperatura é de grande utilidade na construção de modelos termodinâmicos. Estes são capazes de prever diferentes propriedades termodinâmicas e o equilíbrio de fases de sistemas como o da mistura ternária álcool + biodiesel + glicerol, necessário para o projeto e otimização de reatores e de separadores utilizados na síntese de biodiesel (Cavalcante, 2010).

O objetivo deste trabalho é, portanto, empregar a equação de estado cúbica de Peng-Robinson para prever a massa específica do biodiesel metílico de soja comparando os resultados com valores obtidos experimentalmente.

## 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

As amostras de biodiesel metílico de soja foram fornecidas pelo Laboratório de Tecnologia Verdes (GreenTec) da EQ/UFRJ. As medidas de densidade, em intervalo de temperatura de 288 K a 363 K, foram realizadas utilizando um densímetro digital Anton Paar modelo DMA 4500 segundo a norma ASTM D 4052:2011. As medidas foram feitas em triplicatas.

## 3. MODELAGEM TERMODINÂMICA

Com a intenção de poder representar o comportamento PVT (Pressão-Volume-Temperatura) do líquido e do vapor de biodiesel em uma larga faixa de temperatura e pressão, utilizou-se a equação de estado cúbica de Peng-Robinson (EEC-PR) para a predição da massa específica do biodiesel.

A Equação 1 mostra a EEC de Peng-Robinson explícita em termo de pressão. A equação possui um termo de atração ( $a$ ) dependente de temperatura e do fator acêntrico (Smith *et al.*, 2007). Esta equação pode também ser expressa em termos do fator de compressibilidade ( $Z$ ) conforme mostra a Equação 2.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V - \epsilon b)(V + \sigma b)} \quad (1)$$

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

onde  $P$  é a pressão total do sistema;  $R$  é constante universal dos gases;  $T$  representa a temperatura;  $V$  é o volume molar;  $\varepsilon$  e  $\sigma$  são parâmetros da EEC-PR com valores tabelados; os coeficientes  $a$  e  $b$  são dependentes das propriedades críticas da substância, e podem ser calculados através das Equações 3 e 4, respectivamente.

$$a(T) = 0,45724 \cdot \alpha(T_r) \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (3)$$

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

onde  $T_c$  e  $P_c$  são, respectivamente, a temperatura e a pressão crítica do componente puro;  $\alpha(T_r, \omega)$  é a função de dependência do parâmetro  $a$  com a temperatura e com o fator acêntrico calculada através da Equação 5.

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[ 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \right] \left( 1 - T_r^{1/2} \right) \quad (5)$$

onde  $\omega$  representa o fator acêntrico;  $T_r$  é a temperatura reduzida.

Para muitas substâncias, os valores das propriedades críticas ( $T_c$ ,  $P_c$ ) são obtidos experimentalmente, entretanto, para o biodiesel, esses valores devem ser estimados, uma vez que o mesmo sofre degradação térmica a partir de 523 K (West *et al.*, 2008; Magalhães, 2014). O fator acêntrico representa a não-esfericidade da molécula e é um parâmetro dependente das propriedades críticas da substância (Reid *et al.*, 1987). Portanto, o cálculo da massa específica do biodiesel através da EEC-PR requer que este parâmetro seja estimado.

Neste trabalho, os valores de  $T_c$ ,  $P_c$  foram estimados minimizando-se a função objetivo dos mínimos quadrados (Equação 6) em ambiente Matlab. A rotina *fminsearch* existente no programa foi adotada como ferramenta de minimização. Esta utiliza o método de otimização não linear (Nelder-Mead Simplex).

$$FO = \sum_i (\rho_{calc,i} - \rho_{exp,i})^2 \quad (6)$$

onde  $FO$  é a função a ser minimizada, variando-se os parâmetros a serem estimados;  $\rho_{calc,i}$  é a massa específica do biodiesel calculado através da EEC-PR na temperatura  $i$ ;  $\rho_{exp,i}$  é a massa específica do biodiesel na temperatura  $i$  obtida experimentalmente.

O termo que engloba o fator acêntrico  $(0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2)$  presente na Equação 5 foi substituído por um parâmetro, aqui chamado de  $f(\omega)$ . Este parâmetro foi estimado juntamente com as propriedades críticas ( $T_c$ ,  $P_c$ ).

O biodiesel (mistura de ésteres metílicos) foi considerado como um pseudo-componente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados experimentais (valores médios das triplicatas) de massa específica em função da temperatura medidos a pressão atmosférica (1 atm) e os valores ajustados através do modelo termodinâmico EEC-PR são mostrados na Figura 1. Os parâmetros estimados e o desvio absoluto (Equação 7) são apresentados na Tabela 1.

$$DA(\%) = \sum_{i=0}^{nobs} \left( \frac{|\rho_{calc,i} - \rho_{exp,i}|}{nobs} \right) * 100 \quad (7)$$

onde  $DA$  é o desvio absoluto;  $nobs$  é o número de observações experimentais feitas.

Figura 1 – Comportamento experimental da massa específica biodiesel metílico de soja em função da temperatura e comparação com os valores preditos através da EEC-PR.

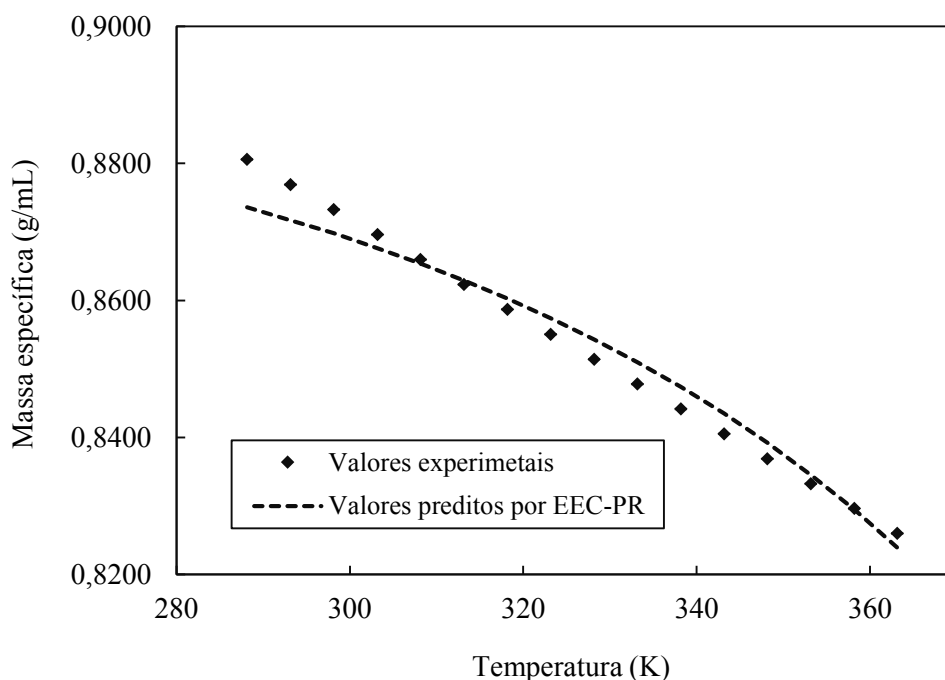


Tabela 1 – Valores ajustados das propriedades críticas e função do fator acêntrico para o biodiesel metílico de soja.

$T_c$ (K)	$P_c$ (kPa)	$F(\omega)$	% $DA$ (g/mL)
698,92	1393,820	-8,9107	0,26

Os resultados obtidos mostraram que a equação de estado cúbica de Peng-Robinson foi capaz de descrever o comportamento dos dados experimentais de forma satisfatória, apresentando desvios pequenos em relação aos mesmos. Isso mostra que, na ausência de dados experimentais, a metodologia proposta pode ser utilizada como alternativa para a

predição da densidade do biodiesel, lembrando apenas que, como os valores das constantes críticas não podem ser verificados experimentalmente, os valores obtidos são apenas parâmetros ajustados aos dados experimentais.

## 5. CONCLUSÃO

Os resultados da modelagem termodinâmica apresentaram desvios menores que 0,3% em relação aos valores experimentais. Dessa forma, a metodologia proposta, na qual foi feito o ajuste das propriedades críticas e de uma função do fator acêntrico, mostrou ser uma boa alternativa na predição da massa específica do biodiesel utilizando a equação de estado cúbica de Peng-Robinson.

## 6. NOMENCLATURA

$a$	Parâmetro da equação de Peng-Robinson, ( $a = 1 + \sqrt{2}$ )
$b$	Parâmetro da equação de Peng-Robinson, ( $b = 1 - \sqrt{2}$ )
$DA$	Desvio absoluto
$EEC-PR$	Equação de estado cúbica de Peng-Robinson
$f(w)$	função do fator acêntrico
$nobs$	Número de observações experimentais
$P$	Pressão do sistema, Pa
$P_c$	Pressão crítica, Pa
$R$	Constante universal dos gases perfeitos, $m^3 \cdot Pa / K \cdot mol$
$T$	Temperatura, K
$T_c$	Temperatura crítica, K
$T_r$	Temperatura reduzida, $T/T_c$
$V$	Volume molar, $m^3/mol$
<i>Letras gregas</i>	
$\alpha(T_r)$	Função de dependência do parâmetro $a$ com a temperatura
$\varepsilon$	Parâmetro tabelado da equação de estado cúbica de Peng-Robinson
$\rho$	Massa específica (g/mL)
$\rho_{exp}$	Massa específica experimental (g/mL)

$\rho_{calc}$	Massa específica calculada (g/mL)
$\sigma$	Parâmetro tabelado da equação de estado cúbica de Peng-Robinson
$\omega$	Fator acêntrico

## 7. REFERÊNCIAS

- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Biocombustíveis: Biodiesel*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em 03 de março de 2015.
- ALPTEKIN, E., CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel– diesel fuel blends. *Renewable Energy*, v. 33, p. 2623–2630, 2008.
- CAVALCANTE, R. M., *Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas*. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- MAGALHÃES, S. P. de, *Estudo de modelos cinéticos para a reação de transesterificação enzimática de óleos vegetais*. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- MAGALHÃES, S. P. de, *Estudo de modelos cinéticos para a reação de transesterificação enzimática de óleos vegetais*. Tese (Doutorado em Ciências)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E., *The properties of gases and liquids*. 4ª ed., McGraw Hill, Inc, New York, p.656-732, 1987.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. 7ª Edição. LTC, Rio de Janeiro, 2007.
- VAN GERPEN, J., Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86, p. 1097-1107, 2005.
- WEST, A. H., POSARAC, D., ELLIS, N., Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. *Bioresource Technology*, 14, p. 6587-6601, 2008.