

MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS PARA A PREDIÇÃO DO PODER CALORÍFICO DE BIODIESEIS

L. N. GONÇALVES¹, J. B. SILVA¹ e S. ARVELOS¹

¹ Centro Universitário de Patos de Minas, Faculdade de Engenharia Química

E-mail para contato: lindolfoneiva@hotmail.com

RESUMO – O conhecimento adequado das propriedades físicas de biodieseis é necessário para simular sua dispersão, atomização, combustão e emissão quando este está sendo utilizado em motores. O objetivo deste trabalho é avaliar modelos de predição da entalpia de combustão de ésteres metílicos e etílicos que compõem o biodiesel para modelagem da sua combustão. Foram avaliados os métodos de Constantinou, Gani, Joback, Marrero e Reid. Onde foram ajustados de acordo com dados disponíveis em literaturas. Foi possível identificar que os métodos estudados são equivalentes, sendo o método de Joback e Reid, utilizado na predição da entalpia de combustão de biodieseis obtendo um erro médio de 0,37% em relação à 14 dados experimentais. De posse dos dados apresentados nas literaturas tais como: calores de combustão dos biodieseis de diferentes fontes de matérias-primas e teor de ésteres presentes nas matérias-primas, foi predito matematicamente o calor de combustão de 24 tipos de biodieseis. Um erro médio global de 3,17% foi obtido para os 24 dados analisados.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo. Desde janeiro de 2008, começou a obrigatoriedade de adição de 2% de teor biodiesel ao diesel e então vem aumentando gradativamente (ANP, 2016). Pois visa tais critérios: Emissões do gás carbônico, utilização de matéria-prima renovável, questões sociais (desenvolvimento rural associado à produção de matéria-prima) e a produção de energia (independência dos fornecedores de energia) (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

O biodiesel é classificado como uma mistura de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, produzidos pela reação de transesterificação dos triglicerídeos presentes em óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta, catalisada por ácidos, bases ou enzimas. Esta reação de transesterificação tem como coproduto o glicerol (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

A entalpia de combustão de um combustível é uma medida termodinâmica que representa a variação de energia liberada durante sua combustão de um mol de substância a

temperatura de 25 ° C e 760 mmHg de pressão, denominada de poder calorífico. Esta propriedade, em um sistema de geração de calor, por exemplo, seria o principal fator a ser considerado em um combustível, a partir do qual seria avaliada a relação custo benefício da utilização de um ou outro combustível (COSTA *et al.*, 2009).

O objetivo do presente trabalho foi avaliação de modelos teóricos para cálculo do poder calorífico de diferentes ésteres quando puros. Além disso, visa avaliar o poder preditivo destes métodos no que diz respeito aos biodieseis de diferentes matérias graxas.

2. METODOLOGIA

Nos cálculos realizados neste trabalho, os dados experimentais de entalpia de combustão foram calculados com base dos dados da entalpia de formação do gás, pelos métodos apresentados a seguir:

- Método de Joback e Reid, (1987)

$$H_f^0 = 68,29 + \sum_k N_k (H_{f_k}) \quad (1)$$

-Método de Constantinou e Gani, (1994)

$$H_f^0 = 10,835 + \left(\sum_k N_k H_{f_k} \right) \quad (2)$$

- Método de Marrero e Gani, (2001)

$$H_f^0 = 5,549 + \left(\sum_k N_k H_{f_k} \right) \quad (3)$$

Nas Equações 1, 2 e 3, N_k representa o número de grupos funcionais identificados e H_{fk} a contribuição em kJ/kg de cada grupo.

Estimada a entalpia de combustão total de um composto no estado padrão, pode-se concluir sua entalpia de formação, através do balanço energético (entalpia de formação do dióxido de carbono e água) e razões estequiométricas.

A entalpia de combustão (H_c) é dada pela diferença entre a entalpia de formação dos produtos ($H_{produtos}$) e entalpia de formação dos reagentes ($H_{reagentes}$):

$$H_c = H_{f_{produtos}} - H_{f_{reagentes}} \quad (4)$$

Então:

$$H_c = (NH_f^0)_{CO_2} + (NH_f^0)_{H_2O} - (NH_f^0)_x \quad (5)$$

com N representando o número de mols de cada componente na reação balanceada. Logo,

$$(H_f^0)_x = \frac{(NH_f^0)_{CO_2} + (NH_f^0)_{H_2O} - H_c}{(N)_x} \quad (6)$$

Neste trabalho foram adotados $(H_f^0)_{CO_2}$ como igual à $-393,509 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $(H_f^0)_{H_2O}$ igual à $241,818 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (SMITH *et al.*, 2000).

Entalpias de formação de gases $(H_f^0)_{vap}$ e líquidos $(H_f^0)_{liq}$ na temperatura padrão estão relacionadas pela Equação 7:

$$(H_f^0)_{liq} \approx (H_f^0)_{vap} - \Delta H^{vap} \quad (7)$$

em que ΔH^{vap} representa a entalpia de vaporização.

Os ésteres estudados são os metílicos e etílicos, proveniente de cadeias ácidos de 12 a 18 carbonos, a saber: laurato, miristato, palmitato, estearato, oleato, linoleato e linolenato, que são os componentes majoritários da maioria dos óleos vegetais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para validação de cada método utilizado foram pesquisados dados na literatura, seja em banco de dados (NIST) e em artigos científicos.

Para trabalhar com métodos de contribuição de grupos, foi necessário conhecer as moléculas que compõem os biodieseis. A Tabela 1 mostra a fórmula química, a massa molecular dos ésteres que comumente estão presentes no biodiesel. Estes dados serão utilizados na predição do poder calorífico destas substâncias. Na Tabela 1 também está disposta uma coluna denominada número do éster.

Tabela 1 - Substâncias estudadas, massas moleculares (M_w) e estrutura química.

Número do éster	Ácido graxo de origem	Nomenclatura do éster	Fórmula molecular	M_w [g/mol]
1	02:00	Metil laurato	$(CH_3)_2(CH_2)_{10}CO_2(CH_3)_2$	214,34
8		Etil laurato	$CH_3(CH_2)_{11}CO_2(CH_3)$	228,34
2	04:00	Metil miristato	$CH_3(CH_2)_{12}CO_2(CH_3)_2$	242,4
9		Etil miristato	$CH_3(CH_2)_{13}CO_2(CH_3)$	256,4
3	06:00	Metil palmitato	$CH_3(CH_2)_{14}CO_2CH_3$	27,45
0		Etil palmitato	$CH_3(CH_2)_{15}CO_2(CH_3)$	284,45
4	08:01	Metil oleato	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CO_2CH_3$	298,59
1		Etil oleato	$CH_3(CH_2)_8CH=CH(CH_2)_7CO_2CH_3$	312,59
5	08:00	Metil estearato	$CH_3(CH_2)_{16}CO_2CH_3$	296,49
2		Etil estearato	$CH_3(CH_2)_{17}CO_2CH_3$	310,49
6	08:02	Metil linoleato	$CH_3(CH_2)_{10}(CH_2CH=CH)_2CO_2CH_3$	294,47
3		Etil linoleato	$CH_3(CH_2)_{11}(CH_2CH=CH)_2CO_2CH_3$	308,47
7	08:03	Metil linolenato	$CH_3(CH_2CH=CH)_3(CH_2)_7CO_2CH_3$	292,46
14		Etil linolenato	$CH_3(CH_2CH=CH)_3(CH_2)_8CO_2CH_3$	306,46

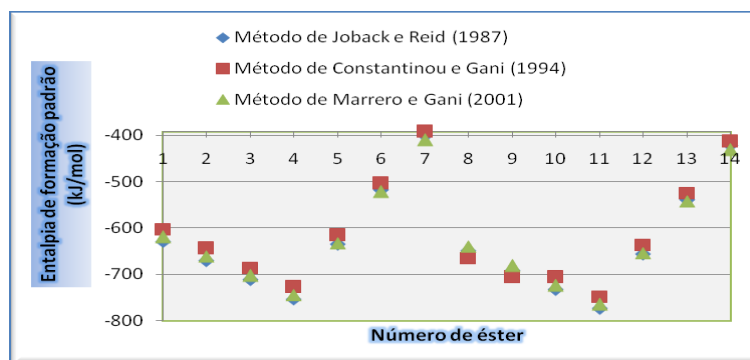
Conhecidas as estruturas químicas e massas moleculares, dados experimentais de entalpia de combustão padrão foram consultados no NIST para que fosse possível avaliar os

métodos de contribuição de grupos estudados. Para os ésteres em estudo, a entalpia de vaporização varia entre 70 e 112 J/mol. Em geral, quando maior a cadeia do ácido graxo, maior a entalpia de vaporização.

Identificados os grupos funcionais, foram consultados nos artigos originais (Joback e Reid, 1987; Constantinou e Gani, 1994; Marrero e Gani, 2001) os valores das contribuições de cada grupo constituinte das moléculas de interesse.

De posse do número de grupos e das contribuições de cada grupo, foi possível calcular a entalpia de formação padrão dos ésteres puros como gases a partir das Equações 1, 2 e 3. Os dados estimados são apresentados no Gráfico 2. A visualização do Gráfico 2 nos mostra que os três métodos apresentam estimativas próximas para a propriedade termodinâmica estudada.

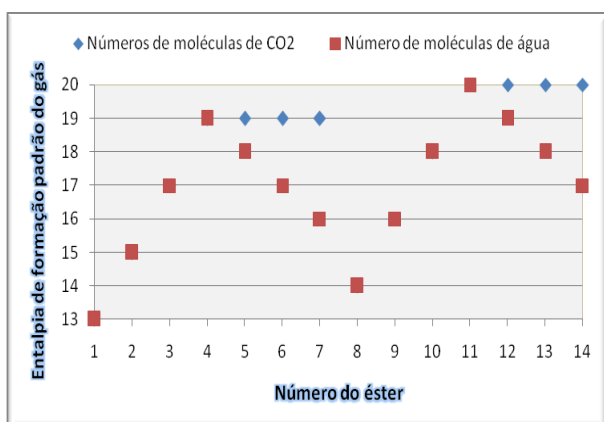
Gráfico 1 - Esboço gráfico da entalpia de formação dos ésteres puros usando os métodos de Joback e Reid, (1987); Constantinou e Gani, (1994); Marrero e Gani, (2001)



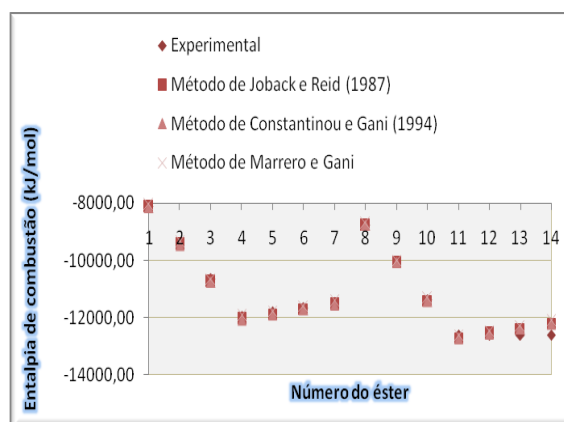
Excluído o valor da entalpia de vaporização de cada éster, foi calculada a entalpia de formação do líquido. A equação balanceada para a combustão de cada éster foi escrita para que fosse possível definir os coeficientes estequiométricos da combustão dos ésteres. O Gráfico 3, mostra os valores de CO₂ e H₂O.

Gráfico 2 - Número de dióxidos de carbonos e águas resultantes na combustão.

Gráfico 3 - Comparação de valores estimados e obtidos na literatura.



(Gráfico 4)



(Gráfico 4)

Analisando o Gráfico 4, nota-se que existe uma grande similaridade entre os valores preditos pelos métodos e os valores experimentais. Diante informações, foi possível calcular a

entalpia de combustão dos ésteres como líquidos. Estes valores estimados foram comparados com os obtidos experimentalmente por Barabás e Todoruț (2010) e Freedman e Babgy (1989).

Tabela 1 - Erro percentual na entalpia predito pelos métodos de contribuição de grupos.

Erro % na Entalpia predita				
Número de éster	Entalpia experimental de combustão padrão (J/mol)	Método de Joback e Reid (1987)	Método de Constantinou e Gani (1994)	Método de Marrero e Gani (2001)
1	-8116,82	0,18	0,51	0,7
2	-9430,57	0,1	0,38	0,76
3	-10669	0,68	0,92	0,22
4	-11961,8	0,73	0,94	0,16
5	-11832,1	0,41	0,58	0,49
6	-11689,9	0,17	0,29	0,75
7	-11505,8	0,28	0,36	0,68
8	-8777,88	0,1	0,07	0,76
9	-10066,5	0,23	0,08	0,66
10	-11367,7	0,33	0,56	0,47
11	-12602	0,87	1,08	0,06
12	-12600,3	0,34	0,18	1,04
13	-12600	1,72	1,6	2,46
14	-12598,8	3,06	3	3,82
Média		0,37	0,52	0,52

Para transformar as entalpias específicas em valores molares, avaliou-se a possível composição dos biodieseis em ésteres. Para isso, considerou-se que a proporção em ésteres se mantém como na oleaginosa de origem. Com as massas molares, foi possível estimar, através de uma média ponderada pela fração molar, a entalpia de combustão padrão dos biodieseis.

Através dos dados apresentados nas literaturas tais como: calores de combustão dos biodieseis de diferentes fontes de matérias-primas, teor de ésteres presentes nas matérias-primas foram preditas matematicamente usando os métodos de Joback e Reid (1987), o calor de combustão de 14 tipos de ésteres, levando em consideração a concentração dos mesmos em 24 tipos de fontes de matérias-primas e então foi obtido um erro médio global para os 24 dados de biodieseis analisados: 3,17%. Levando em consideração os erros médios dos calorímetros pesquisados na literatura, Parr 1261, $\pm 0,2$ kJ/g, Akers., *et al*, (2006), Parr 1241 $\pm 0,31$ MJ/Kg, Oliveira, (2006), o erro médio de 3,17% ainda se mantém superior aos erros dos calorímetros, supõem-se então que os erros ainda estejam nos experimentos dos calorímetros ao avaliar o calor de combustão dos biodieseis.

4. CONCLUSÃO

Os métodos de Joback e Reid (1989), Constantinou e Gani (1994) e Marrero e Gani (2001) predizem de forma satisfatória (dentro da incerteza da medida) as entalpias de combustão padrão de ésteres metílicos e etílicos puros.

A suposição de que a composição média em ácidos graxos de triglicerídeos se mantenha no biodiesel produzido é uma boa simplificação para calcular o poder calorífico padrão de biodieseis de diferentes origens. Esta simplificação, para o trabalho em questão, pode gerar estimativas com erro médio de 3,17% utilizando-se o método de Joback.

6. REFERÊNCIAS

- AKERS, S. M.; CONKLE, J. L.; THOMAS, S. N.; RIDER, K. B. Determination of the heat of combustion of biodiesel using a bomb calorimetry. *Journal of Chemical Education*, [S. l.], v. 83, n. 2, 2006.
- BARABÁS, I.; TODORUT, I. Biodiesel Quality, Standards and Properties. *Intechopen*, 2016. Disponível eletronicamente em: <http://www.intechopen.com/books/biodiesel-quality-emissions-and-by-products/biodiesel-quality-standards-and-properties>. Acesso em: 03 nov 2016.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo (ANP). Biodiesel. Publicado: Terça, 16 de Agosto de 2016.
- CONSTANTINO, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *Thermodynamics*, [S. l.], v. 40, p. 1697-1710, 1994.
- COSTA, A. B. et al. Determinação do poder calorífico no controle de qualidade de combustíveis para sistemas de geração de energia e aquecimento industrial. In: XXIX Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Salvador, 2009.
- FREEDMAN, B.; BABGY, M. O. Heats of combustion of fatty esters and triglycerides. *JAACS*, [S. l.], v. 66, p. 1601-1605, 1989.
- JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions. *Chem. Eng. Comm*, [S. l.], v. 57, p. 233-243, 1987.
- LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química nova*, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1-9, 2009.
- MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component. *Fluid Phase Equilibria*, [S. l.] v. 85, p. 183-208, 2001.
- OLIVEIRA et al. Calor de combustão de biocombustíveis obtidas por pirólise e por Transesterificação e de misturas de biocombustível / diesel. 2006. Artigo – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 25 de agosto 2006.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5 ed. LTC editora: Rio de Janeiro. 2000.