

Estimativa da viscosidade de misturas de biodiesel por métodos de contribuição de grupo

Viscosity estimation of biodiesel blends using group-contribution methods

Epaminondas Gonzaga Lima Neto

Bolsista de Iniciação Científica (CNPq) e Acadêmico em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe. Sergipe, SE – Brasil. epagonzaga@hotmail.com

Gabrielly Pereira da Silva

Bolsista de Iniciação Científica (CNPq) e Acadêmica em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe. Sergipe, SE – Brasil. gabri3lly@gmail.com

Clécio Martinho do Rosário Santos

Químico Industrial pela Universidade Federal de Sergipe. Sergipe, SE – Brasil. cleciosantos-1@hotmail.com

Gabriel Francisco da Silva

Professor do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe
Doutor em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas. Sergipe, SE – Brasil. gabriel@ufl.br

Resumo

Conhecer as propriedades do combustível é de fundamental importância no projeto de aspersores e outros componentes do motor. Os métodos de estimativa por contribuição de grupo são uma poderosa ferramenta na predição de propriedades de inúmeras classes de compostos, pois permitem representar uma quantidade imensa de misturas. Neste trabalho, foram estimadas as viscosidades dos biodieseis puros e misturas de biodieseis oriundos de várias oleaginosas. Para tal, foram avaliados três métodos de estimativa por contribuição de grupo, sendo um deles específico para compostos graxos. A mistura foi simulada de acordo com duas regras de mistura; e a precisão dos métodos em relação aos valores experimentais foi comparada. As predições apresentam valores consoantes com os experimentais e, portanto, comprovam sua aplicabilidade em problemas de engenharia e projeto de motores.

Palavras-chave: Biodiesel. Contribuição de grupo. Estimativa. Viscosidade.

Abstract

Knowing fuel properties is of fundamental importance during the design of sprinklers and others engine components. Group contribution methods are important skills for predicting properties of innumerable types of compounds because they enable the representation of an immense quantity of mixtures. In this work, viscosities of both pure biodiesels and blends derived from various oleaginous plants were estimated. To accomplish this, three group contribution estimation methods were evaluated, one of them being specific for fatty compounds. The mixture was simulated according to two mixing rules, and the precision of the methods were compared to the experimental data. The estimates agree with experimental values and hence confirm their applicability in engineering problems and engine design.

Key words: Biodiesel. Estimation. Group contribution. Viscosity.

1 Introdução

A partir de estudos prévios, verificou-se que existem vários problemas associados à utilização de óleos vegetais como combustíveis em motores de ignição por compressão, principalmente ocasionados em razão da sua alta viscosidade. Esta última, por sua vez, é decorrente da elevada massa molecular e da estrutura química dos óleos vegetais, levando a problemas no bombeio, combustão e atomização nos sistemas de injeção em um motor a diesel. O problema da elevada viscosidade dos óleos vegetais tem sido resolvido de diversas formas, como pré-aquecimento do óleo, mistura ou diluição em outros combustíveis, transesterificação e pirólise/catálise térmica (PRAMANIK, 2003).

O principal produto da reação de transesterificação de óleos vegetais é o biodiesel, que é definido como uma mistura de ésteres (geralmente metílicos ou etílicos) de ácidos graxos. Mesmo após a reação de transesterificação do óleo vegetal, alguns tipos de biodiesel resultantes possuem elevada viscosidade, impossibilitando seu uso em motores a compressão. Esse problema tem sido resolvido por meio da mistura (*blend*) de biodieseis derivados de diferentes biomassas.

Ao projetar motores, é necessário o conhecimento do comportamento da viscosidade do combustível em relação à variação de temperatura. A obtenção experimental desses dados geralmente é fácil, mas repetitiva e demorada. Os métodos de contribuição de grupo fornecem uma alternativa rápida na aquisição de tais dados. Esses métodos são baseados na estrutura molecular do composto e, algumas vezes, necessitam de outra informação sobre a substância, tais como temperatura de ebulição e pressão crítica. Vários trabalhos (YAUN et al., 2009; SHU et al., 2007; KRISNANGKURA, 2006) demonstraram a viabilidade de serem utilizadas ferramentas preditivas para a determinação de viscosidade de biodiesel. Por se tratar de uma

mistura de substâncias (ésteres), para a estimativa das propriedades do biodiesel é preciso empregar uma regra de mistura. A média ponderada, geralmente, fornece resultados próximos ao experimental, mas para elevar a precisão dos resultados algumas regras de mistura mais elaboradas, envolvendo parâmetros de interação entre grupos das moléculas constitutivas da mistura ou índices topológicos, devem ser utilizadas.

Neste trabalho, objetiva-se estimar o comportamento em relação à temperatura da viscosidade de biodieseis puros e em mistura. Para isso, três métodos de contribuição de grupo e duas regras de mistura foram avaliados.

2 Metodologia

Para a estimativa da viscosidade das misturas de biodieseis, foram utilizados três métodos para a viscosidade dos ésteres metílicos puros – Ceriani et al. (2007), Hsu et al. (2002) e Yuan et al. (2009) – e duas regras de mistura para a viscosidade do biodiesel – a média ponderada e a regra proposta por Grunberg e Nissan (1949) – Equação (1).

$$\ln (\eta_{\text{mis}}) = \sum_{i=1}^n x_i \ln (\eta_i) \quad (1)$$

em que η_{mis} é a viscosidade da mistura (cSt ou cP), x_i é a fração molar do componente i e η_i é a viscosidade do componente puro i (cSt ou cP).

Os métodos de estimativa de viscosidade aqui utilizados estimam viscosidade dinâmica. Para a estimativa da viscosidade cinemática, foram utilizados dados de densidade de biodiesel disponíveis na literatura, já para estimar a viscosidade da mistura de biodieseis, foi utilizada a média ponderada.

O método Ceriani et al. (2007) trabalha por contribuição de grupo e é específico para compostos graxos (ácidos graxos, ésteres, alcoóis e triacilgliceróis). Hsu et al. (2002) é aplicado para compostos orgânicos em geral, a temperaturas que não ultrapassem 75% da temperatura crítica, também é fundamentado em contribuição de grupo, mas necessita da pressão crítica do componente para a estimativa da viscosidade. Neste trabalho, a pressão crítica dos ésteres metílicos foi estimada pelo método de Joback e Reid (1994). Este método também é geral, sendo aplicado para uma ampla variedade de compostos. Por fim, no trabalho de Yuan et al. (2009), os autores utilizam uma equação a três parâmetros para o comportamento da viscosidade de ésteres metílicos em relação à temperatura.

A composição dos óleos vegetais foi retirada da literatura – Tabela 1. Aqui foi considerada uma conversão de 100% de ácido graxo em éster metílico, logo a composição desse ácido no óleo é a mesma da composição do seu respectivo éster metílico no biodiesel. A composição fornecida na Tabela 1 encontra-se em fração mássica, logo, para aplicar as regras de mistura deve-se transformar esse dado em fração molar.

Os dados experimentais da viscosidade das misturas de biodieseis foram retirados de SILVA (2010).

3 Resultados e discussão

3.1 Viscosidade dos biodieseis puros

Comparando os ésteres metílicos puros, os métodos Yuan et al. (2009) e Ceriani et al. (2007) apresentaram maior precisão que Hsu et al. (2002). Em geral, as estimativas para os ésteres saturados foram mais exatas que para os insaturados. Para a estimativa dos biodieseis puros, os métodos Yuan et al. (2009) e Ceriani et al. (2007) apresentaram desvios menores em relação aos dados experimentais – 1 a 15% de erro – e comportamento similar nas estimativas. A metodologia Hsu et al. (2002), em geral, subestima a viscosidade dos ésteres metílicos estudados, resultando em erros superiores a 40%.

Os métodos de maior precisão, acima destacados, não conseguiram estimar a viscosidade do biodiesel de mamona. Pelo método Ceriani et al. (2007), não foi possível representar a molécula do ricinoleato de metila (C18:1_{OH}), maior constituinte do óleo de mamona, a partir dos grupos funcionais fornecidos, e o método Yuan et al. (2009) não apresenta as constantes de sua equação a três parâmetros para aquele éster.

Tabela 1: Porcentagem de ácidos graxos em óleos vegetais

Ácido graxo	PM	Mamona	Girassol	Soja	Moringa	Milho	Coco	Pinhão-manso	Algodão	Canola	Dendê
C10:0	200,32						6,0				0,1
C12:0	228,38						46,7				0,9
C14:0	256,43		0,1	0,1			18,3		0,8	0,1	1,3
C16:0	254,42	2,3	6,0	10,3	6,5	9,9	9,2	16,4	22,9	3,9	43,9
C18:0	284,49	3,0	5,9	4,7	6,0	3,1	2,9	5,4	3,1	3,1	4,9
C18:1	250,47	9,0	16,1	22,5	72,2	29,1	6,9	40,3	18,5	60,2	39,0
C18:1 _{OH}	294,43	80,3									
C18:2	280,45	4,5	71,4	54,1	1,0	56,8	1,7	37,0	54,2	21,1	9,5
C18:3	278,45		0,6	8,3		1,1			0,5	11,1	0,3
Ref.		[2]	[1]	[1]	[3]	[1]	[1]	[2]	[1]	[1]	[1]

[1] – Allen et al. (1999), [2] – Peres e Lucena (2007), [3] – Rashid et al. (2008).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece, como parâmetro de caracterização, a viscosidade cinemática do biodiesel a 40 °C. A Tabela 2 mostra a comparação entre os métodos Ceriani et al. (2007) e Yuan et al. (2009), juntamente com as regras de mistura aqui estudadas.

Em geral, as estimativas apresentam boa concordância entre si. Desvios maiores são observados nos biodieseis de milho e algodão provavelmente por estes apresentarem maior quantidade de ésteres insaturados. Dentre as combinações de método/regra de mistura, a combinação que apresenta menores desvios em relação aos dados experimentais foi Ceriani et al. (2007) e média ponderada.

3.2 Viscosidade das misturas de biodieseis

Como os métodos Ceriani et al. (2007) e Yuan et al. (2009) não foram capazes de prever a

viscosidade do biodiesel de mamona, neste trabalho foram simuladas as misturas de biodieseis de soja/dendê e dendê/coco. Como o método Ceriani et al. (2007) junto com a média ponderada foi o conjunto mais preciso para a viscosidade dos biodieseis puros, esta combinação foi também utilizada na predição para os *blends*. Para a mistura soja/dendê, os resultados encontram-se na Tabela 3, e os referentes à mistura dendê/coco, encontram-se na Tabela 4. As Figuras 1 e 2 mostram a representação gráfica das estimativas de viscosidade das misturas.

Percebe-se que, em geral, as estimativas apresentam menor precisão em temperaturas mais elevadas e maiores proporções do biodiesel de dendê. No trabalho, a partir do qual os valores experimentais de viscosidade foram retirados, não há uma análise para determinação da composição do biodiesel de dendê utilizado. Provavelmente, a

Tabela 2: Comparação da predição da viscosidade a 40 °C para os biodieseis estudados

Biodiesel	Exp. (cP)	Ref.	CR + MP		CR + GN		YN + MP		YN + GN	
			Estimado (cP)	Erro (%)	Estimado (cP)	Erro (%)	Estimado (cP)	Erro (%)	Estimado (cP)	Erro (%)
Soja	4,22	[1]	4,07	3,55	4,00	5,21	3,93	6,87	3,91	7,35
Girassol	4,30	[2]	4,11	4,42	4,00	6,98	3,82	11,16	3,84	10,70
Moringa	4,83	[3]	5,00	3,52	4,66	3,52	4,66	3,52	4,53	6,21
Milho	4,64	[4]	4,77	2,80	4,05	12,72	3,98	14,22	3,96	14,66
Coco	2,89	[5]	2,91	0,69	2,41	15,61	3,03	4,84	2,58	10,71
Pinhã-manso	4,33	[6]	4,28	1,15	4,23	2,31	4,11	5,08	4,17	3,70
Algodão	4,60	[7]	4,34	5,65	4,13	10,22	3,94	14,35	3,98	13,48
Dendê	4,00	[8]	4,44	11,12	4,63	15,75	4,42	11,06	4,35	8,73

[1] - Santos et al. (2007), [2] - Antolín et al. (2002), [3] - Rashid et al. (2008), [4] - Dantas et al. (2007), [5] - [6] - Melo et al. (2006), [7] - Albuquerque et al. (2009), [8] - Mundstein et al. (2007), CR - Ceriani et al. (2007), YN - Yuan et al. (2009), MP - média ponderada, GN - Grunberg e Nissan.

Tabela 3: Estimativa da viscosidade da mistura de biodieseis soja/dendê

	25% Soja			50% Soja			75% Soja		
	Exp.	Estimado	Erro (%)	Exp.	Estimado	Erro (%)	Exp.	Estimado	Erro (%)
30°C	6,85	6,65	2,9	6,25	6,51	4,1	5,75	6,35	10,4
40°C	5,44	5,13	5,7	4,99	5,04	1,0	4,61	4,93	7,01
50°C	4,42	4,07	8,0	4,08	4,00	1,9	3,8	3,93	3,49
60°C	3,70	3,29	11,1	3,42	3,24	5,1	3,2	3,19	0,20
70°C	3,12	2,70	13,5	2,92	2,67	8,7	2,74	2,63	4,14

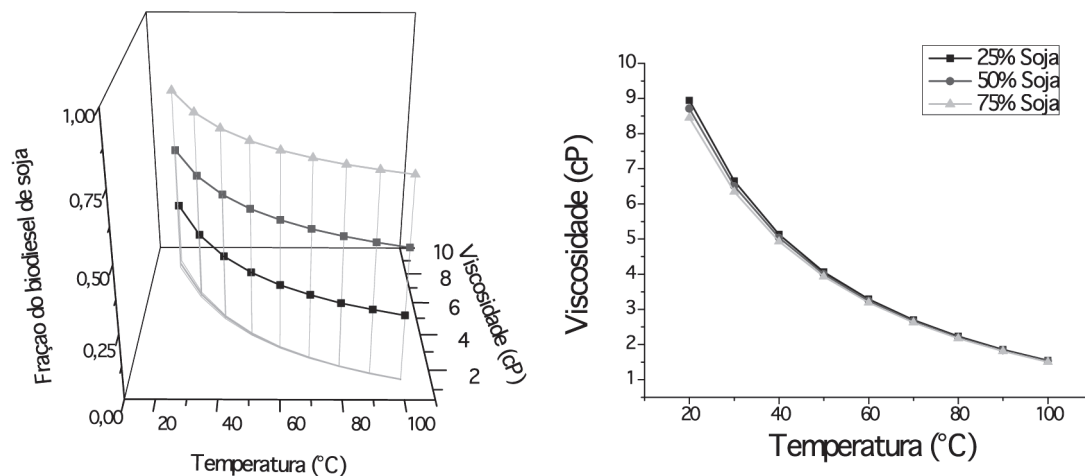


Figura 1: Comportamento estimado da viscosidade da mistura de biodieises soja/dendê

Tabela 4: Estimativa da viscosidade da mistura de biodieises dendê/coco

	25% Dendê			50% Dendê			75% Dendê		
	Exp.	Estimado	Erro (%)	Exp.	Estimado	Erro (%)	Exp.	Estimado	Erro (%)
30°C	4,84	4,62	4,6	5,50	5,32	3,2	6,34	6,02	5,0
40°C	3,90	3,66	6,0	4,43	4,17	6,0	5,05	4,67	7,6
50°C	3,22	2,93	8,9	3,63	3,32	8,6	4,11	3,70	10,0
60°C	2,70	2,39	11,4	3,05	2,69	11,7	3,42	3,00	12,4
70°C	2,31	1,99	13,8	2,59	2,23	14,0	2,9	2,46	15,0

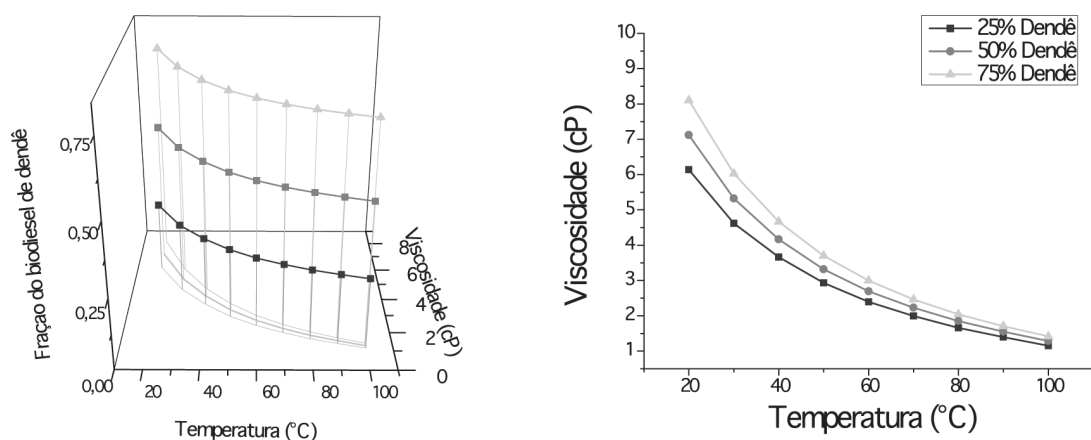


Figura 2: Comportamento estimado da viscosidade da mistura de biodieises dendê/coco

ligeira diferença entre sua composição simulada e a do biodiesel real levou à propagação de erros.

Contudo, os desvios nas temperaturas de 30 °C e 40 °C foram em torno de 6%. Durante o projeto de motores, a precisão da estimativa nes-

sas temperaturas é muito importante já que esse é aproximadamente o intervalo de temperatura do combustível na entrada da bomba injetora. Considerando a magnitude da grandeza da viscosidade, nota-se que os erros apresentados pelas

estimativas não afetariam significativamente os parâmetros de projeto de bombas, tubulações ou quaisquer acessórios.

A partir da análise das Figuras 1 e 2, nota-se que a mistura soja/dendê possui valores de viscosidade semelhantes independentemente da razão de mistura. A mistura dendê/coco, ao contrário, possui valores diferentes de viscosidade em baixas temperaturas e essa diferença diminui com o aumento de temperatura.

4 Conclusões

Dentre os três métodos de estimativa de viscosidade avaliados, os métodos específicos – Ceriani et al. (2007) e Yuan et al. (2009) – foram os que apresentaram menores desvios em relação aos dados experimentais. Quanto às regras de mistura, a média ponderada e a regra de Grunberg e Nissan apresentaram resultados similares.

Nas estimativas dos ésteres metílicos, desvios menores foram encontrados para os compostos saturados; por conseguinte, para os biodieseis com maior porcentagem dessas substâncias as previsões foram mais exatas. Como não foi possível representar a molécula do ricinoleato de metila (composto de maior porcentagem no biodiesel de mamona) por dois métodos estudados, faz-se necessária a extensão dos seus parâmetros para moléculas ramificadas.

Quanto à predição da viscosidade das misturas, desvios maiores foram encontrados em temperaturas mais elevadas e para maiores proporções do biodiesel de dendê. Entretanto, as estimativas em temperaturas próximas à de injeção de combustíveis em motores a diesel apresentaram erros satisfatórios - 6%, em média. A análise da origem ou propagação dos erros nestes tipos de predição em sistemas fluidodinâmicos é complexa e, consideráveis vezes, incerta. Apesar de não ser o ob-

jetivo principal deste trabalho, pode-se apontar a diferença entre a composição simulada do fluido e a composição do fluido utilizado nas medições experimentais como principal razão.

A mistura de biodieseis soja/dendê possui valores de viscosidade semelhantes independentemente da razão de mistura; para a mistura dendê/coco essa semelhança só ocorre em altas temperaturas.

5 Agradecimentos

Os autores são gratos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro e pela concessão das bolsas de Iniciação Científica.

Referências

- ALBUQUERQUE, M. C. G. et al. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends, *Renewable Energy*, v. 34, n. 3, p. 857-859, 2009.
- ALLEN, C.A.W. et al. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid composition, *Fuel*, v. 78, p. 1319-1329, 1999.
- ANTOLÍN, G. et al. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification, *Bioresource Technology*, v. 83, n. 2, p. 111-114, 2002.
- CERIANI, R. et al. Group contribution model for predicting viscosity of fatty compounds. *J. Chem. Eng. Data*, v. 52, p. 965-972, 2007.
- DANTAS, M. B. et al. Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa de biodiesel etílico de milho por meio de técnicas termoanalíticas. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2., 2007, Brasília. *Anais...* Brasília, DF: ABPTI, 2007.
- GRUNBERG, L.; NISSAN, A. H. Mixture law for viscosity. *Nature*, v. 164, p. 799-800, 1949.
- HSU, H.; SHEU, Y.; TU, C. Viscosity estimation at low temperatures ($T_r < 0,75$) for organic liquids from group contributions. *Chemical Engineering Journal*, v. 88, p. 27-35, 2002.
- JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure-component properties from group contributions, *Chem. Eng. Comm.*, v. 57, p. 233-243, 1987.

KRISNANGKURA, K.; YIMSUWAN, T.; PAIRINTA, R. An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures, *Fuel*, v. 85, p. 107-113, 2006.

MELO, J. C. et al. Avaliação preliminar do potencial do pinhão manso para a produção de biodiesel. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 1., 2006, Brasília, DF. *Anais...* Brasília, DF: ABPTI, 2006.

MUNDSTEIN, L. V. R.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Misturas de biodiesel – melhoria das propriedades térmicas e dinâmicas de biodiesel de mamona, sebo e palma. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2., Brasília, 2007 *Anais...* Brasília, DF: ABPTI, 2007.

PERES, S.; LUCENA, A. D. L. S. Caracterização e determinação do poder calorífico e do número de cetano de vários tipos de biodiesel através de cromatografia. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2., 2007, Brasília. *Anais...* Brasília, DF: ABPTI, 2007.

PRAMANIK, K. Properties and use of *Jatropha curcas* oil and diesel fuels blends in compression ignition engine. *Renewable Energy*, v. 23, p. 239-243, 2003.

RASHID, U. et al. Moringa oleifera oil: a possible source of biodiesel. *Bioresource technology*, v. 99, p. 8.175-8.179, 2008.

SANTOS, R. B. et al. Estudo da transesterificação de óleo de soja com alcoóis de cadeia de até quatro carbonos. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2., 2007, Brasília. *Anais...* Brasília, DF: ABPTI, 2007.

SILVA, F. M. *Comportamento reológico em misturas de biodiesel*. São Cristóvão. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)– PEQ, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2010.

SHU, Q. et al. Predicting the viscosity of biodiesel fuels based on a mixture topological index method, *Fuel*, v. 86, p. 1.849-1.854, 2007.

YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels, *Fuel*, v. 88, p. 1.120-1.126, 2009.

Recebido em 1º nov. 2011 / aprovado em 26 abr. 2012

Para referenciar este texto

LIMA NETO, E. G. et al. Estimativa da viscosidade de misturas de biodiesel por métodos de contribuição de grupo. *Exacta*, São Paulo, v. 10, n. 1, p. 101-107, 2012.