



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

ESTIMATIVA DA VISCOSIDADE DE MISTURAS DE BIODIESEL POR MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO

Clécio Martinho do Rosário Santos¹, cleciosantos-1@hotmail.com

Gabrielly Pereira da Silva¹, gabrielly@ufs.br

Epaminondas Gonzaga Lima Neto¹, gonzaga@ufs.br

Fernanda Mansani da Silva¹, fernanda.mansani@gmail.com

Sheyla dos Santos Almeida², sheyla-almeida@hotmail.com

Gabriel Francisco da Silva¹, gabriel@ufs.br

Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química, ¹Laboratório de Tecnologias Alternativas,

²Laboratório de Inovação Tecnológica, CEP 49400-000, São Cristóvão, Brasil.

Resumo: *A utilização de combustíveis alternativos (biodiesel, biogás, hidrogênio, etc.) vem se consagrando como uma importante alternativa na substituição dos combustíveis derivados do petróleo em motores automobilísticos. O biodiesel é um combustível alternativo, oriundo de fontes renováveis e composto por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. Por possuir elevada viscosidade (o que impossibilita a utilização direta em motores), alguns biodieseis são misturados a outros de viscosidade menor, resultando o que é conhecido como blends. 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 termodinâmicas de inúmeras classes de compostos, pois tais métodos permitem que com uma quantidade relativamente pequena de grupos, a mistura pode ser considerada uma solução de unidades estruturais (grupos fundamentais), sendo possível representar uma quantidade imensa de misturas. Nesse trabalho foram estimadas as viscosidades dos biodieseis puros e misturas de biodieseis oriundos de várias oleaginosas em várias temperaturas. Para tal, foram utilizados dois métodos de estimativa por contribuição de grupo, sendo um deles específico para compostos graxos, e uma relação empírica. A mistura foi simulada de acordo com duas regras de mistura: média ponderada e a proposta por Grunberg e Nissan. A precisão dos métodos em relação aos valores experimentais foi comparada. As previsões apresentam valores consoantes com os valores experimentais e, portanto, comprovam sua aplicabilidade em problemas de engenharia e projeto de motores.*

Palavras-chave: viscosidade, biodiesel, estimativa, contribuição de grupo

1. INTRODUÇÃO

A partir de estudos prévios, sabe-se que existem vários problemas associados à utilização de óleos vegetais como combustíveis em motores de ignição por compressão, principalmente ocasionados em virtude da sua alta viscosidade. Esta é devido à elevada massa molecular e à 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 biodieseis resultantes possuem elevada viscosidade, impossibilitando seu uso em motores a compressão. Este problema tem sido resolvido através 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 destes dados geralmente é fácil, mas é repetitiva e demorada. Os métodos de contribuição de grupo fornecem uma alternativa rápida na aquisição de tais dados. Estes métodos são baseados na estrutura molecular do composto e, algumas vezes, necessitam de outra informação sobre a substância como temperatura de ebulição, pressão crítica, etc. 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 necessário 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 a estimativa do comportamento da viscosidade de biodieseis puros e em mistura em relação a temperatura. 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 (1941) – Eq. (1).

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

onde η_{mis} é a viscosidade da mistura, x_i é a fração molar do componente i e η_i é a viscosidade do componente puro i .

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. Para a estimativa da 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 a temperatura.

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

Os dados experimentais da viscosidade das misturas de biodieseis foram realizados em um viscosímetro capilar.

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).

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.

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

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 (%)						
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.

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 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 Tab. (3) e para a mistura dendê/coco encontram-se na Tab (4). As Figs. (1) e (2) mostram a representação gráfica das estimativas de viscosidade das misturas.

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

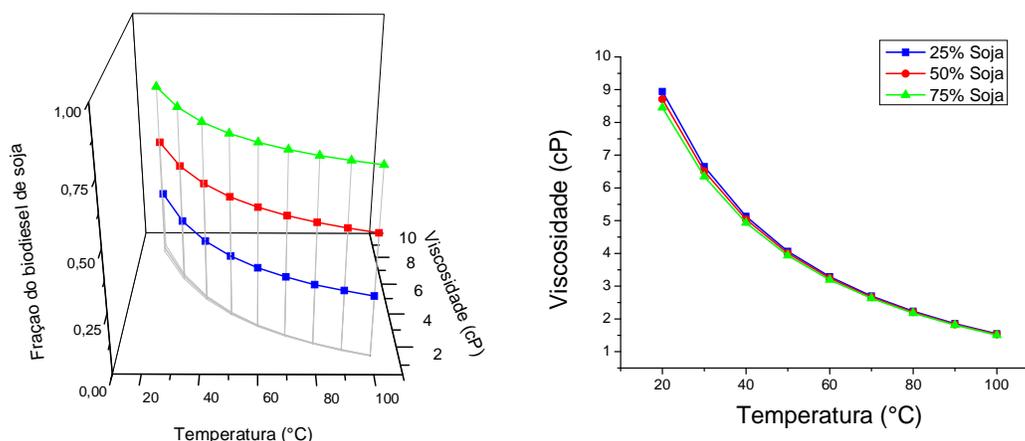


Figura 1. Comportamento estimado da viscosidade da mistura de biodieseis soja/dendê.

Tabela 4. Estimativa da viscosidade da mistura de biodieseis 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

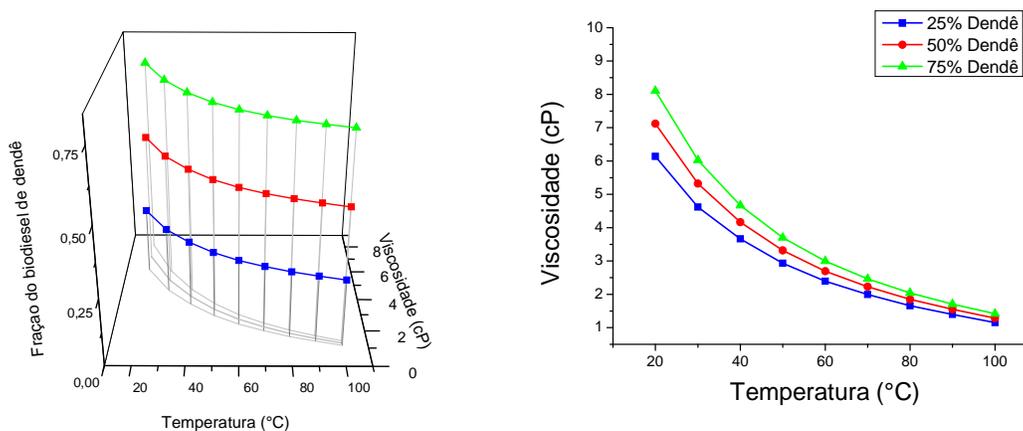


Figura 2. Comportamento estimado da viscosidade da mistura de biodieseis dendê/coco.

Percebe-se que, em geral, as estimativas apresentam menor precisão em temperaturas mais elevadas e maiores proporções do biodiesel de dendê. Entretanto, os erros nas temperaturas de 30 e 40°C foram em torno de 6%. Durante o projeto de motores, a precisão da estimativa nestas temperaturas é particularmente importante já que esse é o aproximadamente o intervalo de temperatura do combustível na entrada da bomba injetora.

A partir da análise das Figs. (1) e (2) nota-se que a mistura soja/dendê possui valores de viscosidade semelhantes independente da razão de mistura. Contrariamente, a mistura dendê/coco possui valores diferentes de viscosidade em baixas temperaturas e esta 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 o 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 predições 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 a 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 mistura de biodieseis soja/dendê possui valores de viscosidade semelhantes independentemente da razão de mistura; para a mistura dendê/coco esta semelhança só ocorre em altas temperaturas.

5. REFERÊNCIAS

- Albuquerque, M.C.G., Machado, Y.L., Torres, A.E.B.; Azevedo, D.C.S.; Cavacante Júnior., C.L., Fimiano, L.R., Parente Júnior, E.J.S., 2009, "Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends", *Renewable Energy*, Vol. 34, No. 3, p.p. 857-859.
- Allen, C.A.W., Watts, K.C., Ackman, R.G., Pegg, M.J., 1999, "Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid composition", *Fuel*, Vol. 78, p.p. 1319-1329.
- Antolín, G., Tinaut, F.V., Briceño, Y., Castaño, V., Pérez, C., Ramírez, A.I., 2002, "Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification", *Bioresource Technology*, Vol. 83, No 2, p.p. 111-114.

- Ceriani, R., Gonçalves, C.B., Rabelo, J.; Caruso, M.; Cunha, A.C.C.; Cavaleri, F.W.; Batista, E.A.C.; Meirelles, A.J.A., 2007, "Group contribution model for predicting viscosity of fatty compounds", J. Chem. Eng. Data, Vol. 52, pp. 965-972.
- Dantas, M.B., Vasconcelos, A.F.F., Almeida, A.A.F., Rosenhaim, R., Silva, M.C.D., Santos, I.M.G., Ccavalcanti, E.H.S., Souza, A.G., 2007, "Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa de Biodiesel Etilico de Milho por meio de Técnicas Termoanalíticas", Proceedings of II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, Brazil.
- Grunberg, L., Nissan, A. H., 1949, "Mixture law for viscosity", Nature, Vol. 164, p.p. 799-800.
- Hsu, H., Sheu, Y., Tu, C., 2002, "Viscosity estimation at low temperatures ($T_r < 0,75$) for organic liquids from group contributions", Chemical Engineering Journal, Vol. 88, pp. 27-35.
- Joback, K.G.; Reid, R.C., 1987, "Estimation of pure-component properties from group contributions", Chem. Eng. Comm., Vol. 57, p.p. 233-243
- Krisnangkura, K., Yimsuwan, T., Pairinta, R., 2006, "An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures", Fuel, Vol. 85, p.p. 107-113.
- Melo, J.C., Stragevich, L., Pacheco Filho, J.G.A., Brander Júnior, W., Campos, R.J A., Schuler, A.R.P., 2006, "Avaliação Preliminar do Potencial do Pinhão Manso para a Produção de Biodiesel", Proceedings of I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, Brazil.
- Mundstein, L.V.R., Gonçalves, V.L.C., Mota, C.J.A., 2007, "Misturas de biodiesel – melhoria das propriedades térmicas e dinâmicas de biodiesel de mamona, sebo e palma", Proceedings of II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, Brazil.
- Peres, S.; Lucena, A.D.L.S., 2007, "Caracterização e Determinação do Poder Calorífico e do Número de Cetano de Vários Tipos de Biodiesel através de Cromatografia", Proceedings of the II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, Brazil.
- Pramanik, K., 2003, "Properties and use of jatropha curcas oil and diesel fuels blends in compression ignition engine", Renewable Energy, Vol. 23, p.p. 239-243.
- Rashid, U., Anwar, F., Moser, B.R., Knothe, G., 2008, "*Moringa oleifera* oil: a possible source of biodiesel", Bioresource technology, Vol. 99, p.p. 8175-8179.
- Santos, R.B.; Serrate J.W.; Caliman, L.B. ; Lacerda Junior, W.; Castro E.V.R., 2007, "Estudo da Transesterificação de Óleo de Soja com Álcoois de Cadeia de até Quatro Carbonos", Proceedings of the II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, Brazil.
- Shu, Q., Yang, B., Yang, J., Qing, S., "Predicting the viscosity of biodiesel fuels based on a mixture topological index method", Fuel, Vol. 86, p.p. 1849-1854.
- Yuan, W., Hansen, A.C., Zhang, Q., 2009, "Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels", Fuel, Vo. 88, p.p. 1120-1126.

6. DIREITOS AUTORAIS

VISCOSITY ESTIMATION OF BIODIESEL BLENDS USING GROUP-CONTRIBUTION METHODS

Clécio Martinho do Rosário Santos, Gabrielly Pereira da Silva, Epaminondas Gonzaga Lima Neto, Fernanda Mansani da Silva, Sheyla dos Santos Almeida, Gabriel Francisco da Silva.

Abstract. The use of alternative fuels (biodiesel, biogas, hydrogen, etc.) has been pointed out as an important alternative on oil-derived fuels in car engines. Biodiesel is an alternative fuel derived from renewable sources and composed by fatty acid methyl or ethyl esters mixture. Because their high viscosity (what makes their direct use in engines impossible), some biodiesel are mixed to other less viscous, resulting the well-know blends. Knowing fuel properties has a fundamental importance during the design of sprinklers, injection pumps and others engine components. Group-contribution methods are important skills to predict thermodynamics and flow properties of several types of compounds because these methods allow representation of many mixtures from few number of structural groups (fundamental groups). In this work, viscosity of biodiesel and biodiesel blends derived from some oil plants were estimated at a temperature range. For this purpose, one empirical relation and two group-contribution estimation methods were employed; one of those is specific for fatty compounds. The mixture was simulated according to two mixing rules: weighted mean and Grunberg and Nissan's rule. The precision of the methods were compared to experimental data. The estimations agree with experimental values and, then, confirm their applicability in engineering problems and engine design.

Keywords: viscosity, biodiesel, estimation, group-contribution

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.