



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES TERMOFLUIDODINÂMICAS DE MISTURAS BINÁRIAS CONTENDO BIODIESEL DE PALMISTE

R. S. ALVES¹, L. C. LOPES, F. M. R. MESQUITA, F. X. FEITOSA, R. S. de SANTIAGO-AGUIAR, H. B. de SANT'ANA

¹ Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: raissa.s.alves@gmail.com

RESUMO - *O biodiesel de palmiste é produzido a partir do óleo vegetal oriundo da amêndoa da palma. Esse óleo não pode ser confundido com o óleo de palma, já que este é derivado do fruto da planta. Devido ao grande interesse na inserção de biocombustíveis aos combustíveis fósseis, o estudo do comportamento de misturas contendo esses compostos se faz necessário. Nesse trabalho foram obtidos dados experimentais de densidade e de velocidade do som para sistemas contendo biodiesel de palmiste + diesel e biodiesel de palmiste + metanol em diferentes temperaturas e composições. Para a obtenção dos dados experimentais foi utilizado um densímetro digital. Através dos dados experimentais de densidade foi calculado o volume em excesso (V^E). Pode-se observar que os valores de densidade das misturas de biodiesel (+ diesel, e + metanol) diminuíram com o aumento da temperatura. O V^E apresentou valores positivos e negativos indicando que as composições de misturas analisadas podem sofrer expansão e/ou contração.*

Palavras-chave: Biodiesel de Palmiste. Diesel. Metanol. Densidade. Velocidade do Som.

1. INTRODUÇÃO

Um dos focos de vários países e blocos comerciais vem sendo a busca pela inserção do biodiesel em suas matrizes energéticas. Para que o biodiesel tenha um papel economicamente ativo no mercado de energia, sendo mais do que um aditivo, precisa ser produzido a um custo bem mais baixo e atender às especificações brasileiras e internacionais (QUINTELLA *et al.*, 2009).

O biodiesel, derivado de óleos vegetais, gorduras animais e residuais, apresenta um papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo (SUAREZ *et al.*, 2009). Esse biocombustível é um substituto adequado para o óleo diesel por não requerer modificações nos motores e apresentar alto rendimento energético. Não contem enxofre e sua combustão gera menores teores de gases poluentes que o óleo diesel (GUARIEIRO *et al.*,

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

2008).

O Brasil está entre os três principais produtores de biodiesel do mundo. Nos dias atuais, todo o diesel comercializado no mercado brasileiro apresenta um percentual de 7%, constituindo a mistura B7, obrigatória em todo território nacional. O óleo diesel B é o diesel adicionado de biodiesel de acordo com a legislação vigente. Essa nomenclatura B7 representa o teor de biodiesel na mistura.

As misturas líquidas são alvo frequente de pesquisas científicas e a obtenção de dados a cerca de propriedades físicas dessas misturas é extremamente necessário para diversas operações da Engenharia Química. Propriedades, tais como densidade e velocidade do som, são importante de ser medida e controlada por dar informações sobre o transporte e armazenamento das substâncias, sendo assim fundamental no projeto e utilização de equipamentos. O conhecimento da densidade do biodiesel como função da temperatura mostra-se necessário, por exemplo, para modelar o processo de combustão (BAROTIAN *et al.*, 2008). De acordo com FORTIN *et al.* (2013) a velocidade do som revela-se importante para diversas aplicações como medições de vazão e monitoramento de produção.

A maioria das misturas é não ideal e apresenta um comportamento peculiar. A interpretação da não-idealidade é uma área fascinante e um grande número de contribuições foi dado nos últimos anos sobre este tema. As propriedades de excesso são grandezas que representam o excesso (positivo ou negativo) de uma função termodinâmica de solução em relação a uma solução ideal. As funções de excesso constituem um caminho usual para expressar a extensão com a qual uma solução real desvia da idealidade. O estudo dessas funções, tais como volume molar em excesso, é útil na compreensão da natureza e da força das interações moleculares entre os componentes das misturas (OMRANI; ROSTAMI; MOKHTARY, 2010).

Volumes molares em excesso são muito utilizados para analisar as forças intermoleculares em misturas, ajudam a compreender o seu comportamento real e desenvolver modelos teóricos para a sua descrição, bem como os processos de simulação. Por isso, nos últimos anos, tem havido um interesse considerável em investigações teóricas e experimentais das propriedades termodinâmicas em excesso de misturas binárias (SARKAR; CHOUDHURY; SINHA, 2012). Por tanto, o principal objetivo desse trabalho foi obter experimentalmente dados de densidade e velocidade do som em diferentes temperaturas para sistemas binários contendo biodiesel de palmiste, diesel e metanol.

2. METODOLOGIA

Os reagentes utilizados na realização deste trabalho foram biodiesel de palmiste, diesel e metanol. O biodiesel de palmiste foi produzido e fornecido pelo Núcleo de Análise e Desenvolvimento de Processos. O diesel foi gentilmente fornecido pela LUBNOR (Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste) e o metanol pela Sigma-Aldrich apresentando pureza de $\geq 99,5$. As propriedades, densidade e velocidade do som, medidos a pressão atmosférica e em diferentes temperaturas encontram-se na Tabela 1.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



Tabela 1 – Dados de densidade e velocidade do som para os reagentes utilizados nesse trabalho.

T/K	<i>Biodiesel de Palmiste</i>		<i>Diesel</i>		<i>Metanol</i>	
	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	v	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	v	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	v
293,15	0,87367	1371,97	0,83332	1368,25	0,79524	1131,00
303,15	0,86598	1335,16	0,82627	1330,75	0,78590	1098,57
313,15	0,85830	1299,11	0,81921	1294,14	0,77645	1066,34
323,15	0,85063	1263,67	0,81214	1258,13	0,76686	1034,57
333,15	0,84295	1228,85	0,80505	1223,45	-	-

As misturas binárias contendo biodiesel de palmiste + metanol e biodiesel de palmiste + diesel foram gravimetricamente preparadas com o auxílio de uma balança analítica. Essas misturas foram preparadas nas composições de 0,1 a 0,9 com intervalo de 0,1 entre as frações molares. Logo após a pesagem das massas dos componentes, a mistura obtida foi agitada em um vortex por aproximadamente 3 minutos a fim de garantir uma boa homogeneização entre os componentes.

Dados experimentais de densidade e velocidade do som das amostras foram determinados através de um densímetro digital da marca Anton Paar, modelo DSA 5000. O densímetro digital é constituído de um tubo de amostra oscilante em forma de U. O analisador fornece medidas precisas da temperatura da amostra durante a medição e controla a temperatura da mesma.

As análises experimentais para o sistema contendo biodiesel de palmiste + diesel foram realizadas numa faixa de temperatura de 293,15 K a 333,15 K e para o sistema contendo biodiesel de palmiste + metanol a temperatura variou de 293,15 K a 333,15 K com intervalo de 10 K para os dois sistemas. Para a escolha desses limites de temperatura foram levados em consideração a temperatura de ebulição dos componentes e temperatura do densímetro.

Com os dados de densidade obtidos experimentalmente foi calculado o volume em excesso utilizando a Equação 1.

$$V^E = \sum_{i=1}^n x_i M_i (\rho^{-1} - \rho_i^{-1}) \quad (1)$$

Em que, ρ representa a densidade da mistura, n é o número de componentes da mistura, e x_i , ρ_i e M_i denotam a fração molar, a densidade, a massa molecular dos componentes puros, respectivamente.

Os valores de volume em excesso (V^E) foram correlacionados por meio da equação de Redlich-

Kister (REDLICH; KISTER, 1948):

$$y = x_1(1 - x_1) \sum_{j=1}^k A_j (1 - 2x_1)^j \quad (2)$$

Em que, y denota V^E , x_1 representa a fração molar, A_j é um parâmetro ajustável, e k é o grau de expansão do polinômio. Os valores de A_j foram obtidos usando um procedimento de ajuste não-linear de mínimos quadrados. Os correspondentes desvios padrão foram dadas por:

$$\sigma(y) = \sqrt{\frac{\sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}})^2}{(n - p)}} \quad (3)$$

Em que, y_{exp} representa o volume molar em excesso experimental e y_{cal} representa o volume molar em excesso calculada, n é o número de pontos experimentais, e p é o número de parâmetros obtidos na respectiva equação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 2 e 3 estão apresentados os dados experimentais de velocidade do som, densidade e volume em excesso para os sistemas binários de biodiesel de palmiste + diesel e biodiesel de palmiste + metanol a $T = (293,15; 303,15; 313,15; 323,15$ e $333,15)$ K, respectivamente.

Tabela 2 - Volume em excesso, V^E , para as misturas binárias (biodiesel de palmiste + diesel) a $T = (293,15$ a $333,15)$ K

x_1	$T/K = 293,15$	$T/K = 303,1$	$T/K = 313,1$	$T/K = 323,1$	$T/K = 333,1$
<i>Biodiesel de palmiste + diesel</i>					
<i>Velocidade do som ($m \cdot s^{-1}$)</i>					
0,0994	1367,54	1330,31	1293,93	1257,85	1222,59
0,2273	1366,27	1328,96	1292,52	1256,77	1221,78
0,2989	1366,65	1329,61	1293,09	1257,23	1222,06
0,3998	1366,93	1329,98	1293,67	1257,81	1222,71
0,4995	1367,26	1330,24	1293,97	1258,32	1223,58
0,5994	1367,86	1330,88	1294,62	1259,1	1224,32
0,7004	1369,27	1332,29	1296,11	1260,62	1226,01
0,9019	1371,03	1334,42	1296,43	1262,74	1227,94
<i>Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)</i>					
0,0994	0,8379	0,8308	0,8237	0,8165	0,8094
0,2273	0,8437	0,8365	0,8292	0,8219	0,8147

0,2989	0,8468	0,8395	0,8322	0,8249	0,8176
0,3998	0,8510	0,8437	0,8364	0,8290	0,8217
0,4995	0,8551	0,8477	0,8403	0,8329	0,8254
0,5994	0,8591	0,8516	0,8441	0,8367	0,8292
0,7004	0,8630	0,8555	0,8479	0,8405	0,8329
0,9019	0,8705	0,8628	0,8552	0,8476	0,8399
Volume molar em excesso (cm³·mol⁻¹)					
0,0994	10,82	10,83	10,86	10,88	10,91
0,2273	7,19	7,21	7,22	7,25	7,28
0,2989	5,25	5,26	5,28	5,30	5,32
0,3998	2,63	2,64	2,65	2,66	2,67
0,4995	0,16	0,17	0,17	0,18	0,19
0,5994	-2,19	-2,20	-2,20	-2,20	-2,20
0,7004	-4,49	-4,50	-4,51	-4,52	-4,52
0,9019	-8,75	-8,77	-8,78	-8,79	-8,82

Tabela 3 - Volume em excesso, V^E , para as misturas binárias (biodiesel de palmiste + metanol) a $T = (293,15 \text{ a } 323,15) \text{ K}$

x_1	$T/\text{K} = 293,15$	$T/\text{K} = 303,15$	$T/\text{K} = 313,15$	$T/\text{K} = 323,15$
<i>Biodiesel de palmiste + metanol</i>				
Velocidade do som (m·s⁻¹)				
0,19	1260,04	1225,18	1190,61	1156,37
0,29	1292,93	1257,58	1222,38	1187,68
0,37	1320,15	1285,01	1249,47	1214,27
0,49	1330,52	1294,6	1258,81	1223,63
0,58	1341,94	1305,82	1269,95	1234,73
0,59	1344,02	1307,73	1272,06	1236,48
0,77	1359,55	1323,18	1287,12	1251,68
0,86	1365,24	1328,8	1292,85	1257,16
Densidade (g·cm⁻³)				
0,19	0,8431	0,8346	0,8261	0,8174
0,29	0,8529	0,8446	0,8363	0,8279
0,37	0,8585	0,8504	0,8422	0,8339
0,49	0,8633	0,8553	0,8472	0,8391
0,58	0,8663	0,8583	0,8503	0,8423
0,59	0,866934	0,8589	0,8509	0,8429
0,77	0,870733	0,8629	0,8551	0,8472
0,86	0,872032	0,8643	0,8565	0,8487
Volume molar em excesso (cm³·mol⁻¹)				
0,19	7,85	8,20	8,59	9,03
0,29	4,06	4,25	4,47	4,72



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

0,37	2,00	2,11	2,23	2,37
0,49	0,18	0,20	0,24	0,28
0,58	-0,90	-0,92	-0,94	-0,95
0,59	-1,10	-1,13	-1,16	-1,18
0,77	-2,50	-2,60	-2,71	-2,82
0,86	-2,99	-3,11	-3,24	-3,38

Como pode ser observado nas Tabelas 2 e 3 os valores de densidade e velocidade do som diminuem com o aumento da temperatura. Assim, como esperado, a densidade dos fluidos newtonianos varia linearmente com a temperatura. Como pode ser visto na Tabela 1 o biodiesel possui maior valor de densidade que os outros componentes. Logo, quanto maior for a porcentagem de biodiesel maior será a densidade da mistura. Os valores de velocidade do som também sofrem redução com o aumento da temperatura.

Com os dados experimentais de densidade foi calculado outra propriedade termodinâmica, volume molar em excesso, para os sistemas estudados. Os dados de volume molar em excesso para os sistemas contendo biodiesel de palmiste + diesel e biodiesel de palmiste + metanol estão apresentados nas Tabelas 2 e 3 juntamente com os dados de densidade e velocidade do som medidos à pressão atmosférica e em diferentes temperaturas.

As Figuras 1 e 2 mostram o comportamento do volume molar em excesso para misturas de biodiesel de palmiste (+ diesel ou + metanol) em temperaturas de 293,15 K; 303,15 K; 313,15 K; 323,15 K e 333,15 K à pressão atmosférica. Para os dois sistemas estudados os valores de V^E assumiram valores positivos e negativos. Em todas as composições inferiores a $x_I = 0,50$ tendendo a assumir valores positivos. Já na composições superiores a $x_I = 0,5$ prevalece uma tendência à contração.

Conforme descrito por Kinart *et al.* (2007) a magnitude do V^E é dependente de muitos efeitos, por exemplo, contribuições físicas, químicas e estruturais. As interações físicas são responsáveis pela produção de valores positivos de V^E devido à perturbação da ordem dos líquidos na mistura. Além disso, as interações químicas de associação e/ou de dissociação podem ocorrer devido às ligações de hidrogênio ou outras interações complexas. Já os efeitos estruturais contribuem para valores negativos de V^E , como resultado de uma acomodação intersticial.

Valores positivos para V^E podem ser atribuídos a interações fracas entre moléculas diferentes. E valores negativos decorrem de diversas contribuições que podem envolver interações específicas entre moléculas diferentes na mistura.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



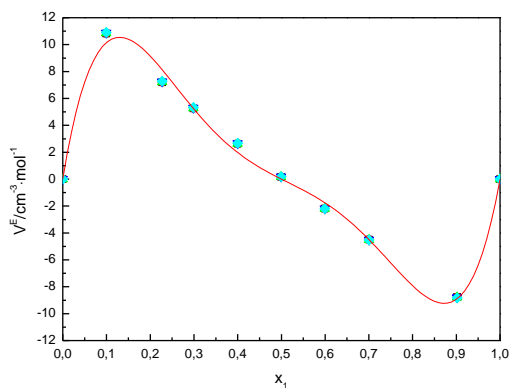


Figura 1 - Volume molar em excesso de mistur binárias contendo biodiesel de palmiste + diesel

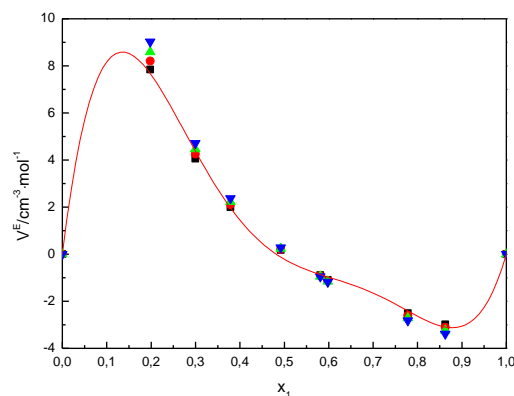


Figura 2 - Volume molar em excesso de misturas binárias contendo biodiesel de palmiste + metanol

Os parâmetros ajustáveis, A_j , e desvio padrão, σ , foram calculados usando as equações 2 e 3, respectivamente, e estão listados na Tabela 4. Os resultados foram baseados em uma expansão polinomial de quarta ordem.

Tabela 4 - Parâmetros estimados para o volume molar em excesso das misturas binárias a diferentes temperaturas, juntamente com o desvio padrão, σ

	$T/K = 303,15$	$T/K = 313,15$	$T/K = 323,15$	$T/K = 333,15$	$T/K = 343,15$
<i>Biodiesel de palmiste + diesel</i>					
A_0	0,0098	0,0169	0,0354	0,0575	0,0887
A_1	32,7700	32,8384	32,9470	33,0699	33,1804
A_2	10,5901	10,6053	10,6252	10,6463	10,6838
A_3	155,8820	156,1377	156,3671	156,6143	156,993
σ	0,5022	0,5020	0,5024	0,5035	0,5017
<i>Biodiesel de palmiste + metanol</i>					
A_0	-0,8523	-0,8156	-0,7459	-0,6507	-
A_1	21,7636	22,7212	23,8065	24,9959	-
A_2	45,6809	47,6754	49,8162	52,1853	-



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

A_3	87,8697	91,7350	95,8367	100,3627	-
σ	0,1832	0,1908	0,1989	0,2079	-

4. CONCLUSÃO

Este trabalho relata a densidade (ρ) e velocidade do som (v) experimentais para os sistemas de Biodiesel de Palmiste + Diesel, a $T = (293,15, 303,15, 313,15, 323,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$, e de Biodiesel de Palmiste + Metanol, a $T = (293,15, 303,15, 313,15 \text{ e } 323,15) \text{ K}$, ambos a pressão atmosférica. Observou-se que a elevação da temperatura reduziu os valores de densidade e velocidade do som para ambas as misturas em toda a faixa de composição. A partir dos dados de densidade, volumes molares em excesso (V^E) foram calculados. As misturas estudadas apresentaram valores positivos e negativos de V^E , representando um comportamento expansivo e outro contrativo dependendo da composição estudada. Os dados de V^E foram correlacionados satisfatoriamente pela equação de Redlich-Kister.

5. REFERÊNCIAS

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A; COSTA NETO, P. R.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Quím. Nova.* v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel:diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. *Quím. Nova.* v. 31, n. 2, p. 421-426, 2008.

SARKAR, B. K.; CHOUDHURY, A.; SINHA, B. Excess Molar Volumes, Excess Viscosities and Ultrasonic Speeds of Sound of Binary Mixtures of 1,2-Dimethoxyethane with Some Aromatic Liquids at 298.15 K. *J. Solution Chem.*, v. 41, p.53-74, 2012.

OMRANI, A.; ROSTAMI, A. A.; MOKHTARY, M. Densities and volumetric properties of 1,4-dioxane with ethanol, 3-methyl-1-butanol, 3-amino-1-propanol and 2-propanol binary mixtures at various temperatures. *J. Mol. Liq.*, v. 157, p. 18–24, 2010.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO

