

Utilização de Modelo Matemático para Estimar Viscosidade de Misturas de Óleo Diesel e Biodiesel.

Bueno, L. de S. R.^{1,*}, Velásquez, J. A.^{1,2}, Moura, L. M.¹

¹ Dep. Engenharia Mecânica – Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUCPR
Rua Imaculada Conceição, 1155 - 80215-901, Curitiba, PR

² Dep. Engenharia Industrial Mecânica – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR
Av. Sete de Setembro, 3156, 80230-901, Curitiba, PR

*lucianosrbueno@yahoo.com.br

Resumo

Neste trabalho é feito um estudo teórico e experimental da viscosidade de misturas de biodiesel de soja e óleo diesel, em função da temperatura e da composição. Curvas de viscosidade em função da temperatura foram levantadas experimentalmente para várias composições de mistura e estes dados foram utilizados para aferir o modelo matemático de Grunberg e Nissan, o qual foi originalmente proposto para avaliar a viscosidade de misturas binárias de substâncias puras. Os resultados obtidos com o modelo matemático mostram boa concordância com os dados experimentais, permitindo que o procedimento venha a ser usado como uma alternativa aos ensaios de viscosidade descritos na norma ASTM D445.

Palavras-chave: Propriedades de misturas de biodiesel e óleo diesel; Viscosidade; Modelo de Grunberg e Nissan.

Introdução

Diante dos problemas ambientais que assolam o planeta e da decorrente necessidade de reduzir a emissão de gases indutores do efeito estufa, o estudo de combustíveis de origem renovável ganha enorme importância. Neste cenário, o biodiesel se apresenta como uma alternativa viável de combustível de fonte renovável, capaz de substituir o óleo diesel nas aplicações automotivas [BAIRD, 2002].

Em vista da diversidade de matérias-primas que podem ser utilizadas para a obtenção do biodiesel, faz-se necessário um esforço no sentido de desenvolver metodologias que permitam prever as características deste biocombustível a partir das características da matéria-prima. Isto possibilitaria o melhor aproveitamento do potencial do País para o cultivo de oleaginosas e, ao mesmo tempo, permitiria a condução de políticas agrícolas voltadas para o aproveitamento eficaz das culturas já existentes em cada região. Da mesma forma, em vista da utilização de misturas de biodiesel e óleo diesel com diversas proporções, seria conveniente prever o comportamento das misturas a partir das propriedades de seus componentes. Com tal objetivo, neste trabalho mostra-se a aplicação do modelo matemático de Grunberg e Nissan para estimar a viscosidade de misturas de biodiesel e óleo diesel, a partir da viscosidade dos componentes.

Viscosidade

A viscosidade dinâmica é uma importante propriedade para os combustíveis para motores de ignição por compressão, pois ela influencia marcadamente o comportamento do combustível no sistema de injeção. Esta propriedade caracteriza a resistência do líquido ao escoamento e apresenta variações com a temperatura do fluido em uma proporção inversa, ou seja, quanto menor a temperatura maior a viscosidade. A curva de viscosidade em

função da temperatura proporciona informações que subsidiam a previsão do comportamento do combustível no motor em diferentes temperaturas de trabalho [REID, 1987]. Deve ser mencionado que quanto maior a viscosidade, menor a eficiência do sistema de injeção de combustível, já que a atomização se torna grosseira, aumentando o tamanho das gotículas e diminuindo a área de contato com os gases pressurizados no interior da câmara de combustão. Isto, por sua vez, inibe a evaporação do combustível e favorece a queima incompleta [HEYWOOD, 1988].

Procedimento Experimental

As medições de viscosidade dinâmica (η) que compõem este trabalho foram realizadas no Laboratório de Ciências Térmicas da PUCPR, utilizando um reômetro HAAKE RS-150. Durante os ensaios a temperatura foi variada entre 10 e 60°C, para tanto contando com o auxílio do termostato HAAKE TC5001. A rampa de aquecimento e o tempo de medição a cada temperatura foram tais que para avaliar a viscosidade em 150 pontos foram necessários 1200 s. A taxa de cisalhamento utilizada para as medições foi de 3000 s⁻¹, sendo que o elemento de medição utilizado foi um cone de titânio (HAAKE C60/1° Ti). Cumpre ressaltar que o tempo de medição foi escolhido de acordo com o que é recomendado pela norma ASTM D455, mesmo que a faixa de temperaturas tenha sido menor que a recomendada para o óleo diesel. Esta redução foi necessária devido ao fato que as menores temperaturas da faixa recomendada pela norma ASTM D455 se aproximavam do ponto de névoa do biodiesel.

A viscosidade cinemática (ν) foi obtida a partir dos valores de viscosidade dinâmica (η) usando a seguinte expressão,

$$\eta = \nu \times \rho \times 10^{-3} \quad (1)$$

η Viscosidade dinâmica, mPa·s;

ρ Densidade, kg/m³ (avaliada na mesma temperatura da viscosidade);

ν Viscosidade cinemática, mm²/s.

Modelo Matemático

Os resultados das medições de viscosidade de misturas de biodiesel de soja e óleo diesel foram utilizados neste estudo para compor um modelo que permita prever a viscosidade da mistura em função tanto do teor de biodiesel como da temperatura. Por simplicidade foi utilizado o modelo de Grunberg e Nissan [REID, 1987], entretanto, deve-se levar em consideração que este modelo foi inicialmente proposto para misturas binárias e que no caso sob análise tanto o biodiesel como o óleo diesel já são misturas

multicomponentes. O modelo de Grunberg e Nissan é composto pelas equações (2),(3) e (4), que proporcionam a estimativa da viscosidade para 25°C. Para temperaturas diferentes, faz-se necessária uma correção, o que é feito pela Equação (5).

$$\ln \eta_m = \sum_i x_i \ln \eta_i + \sum_{i \neq j} \sum x_i x_j G_{ij} \quad (2)$$

$$G_{ij} = \sum \Delta_i - \sum \Delta_j + W \quad (3)$$

$$W = \frac{0,3161 \cdot (N_i - N_j)^2}{N_i - N_j} - 0,1188 \cdot (N_i - N_j) \quad (4)$$

$$G_{ij}(T) = 1 - \left[1 - G_{ij}(298K) \right] \cdot \frac{(573 - T)}{275} \quad (5)$$

Nestas equações η_m é a viscosidade da mistura; η_i é a viscosidade do componente i ; x é a fração molar do componente na mistura; N é o número de átomos de carbono na molécula de um componente da mistura; Δ é um parâmetro que caracteriza a contribuição no modelo de Gunberg e Nissan de cada grupo funcional, conforme valores reportados na Tabela 9.12 de REID, 1987; i, j são índices que identificam cada um dos componentes da mistura e T é a temperatura absoluta (em kelvins).

Por ter um maior número de átomos de carbono na sua fórmula empírica, o biodiesel foi adotado como o termo i no modelo de Grunberg e Nissan, enquanto que o óleo diesel foi considerado o termo j . Na Tabela 1 são mostrados os valores de densidade e peso molecular aparente tanto para o biodiesel como para o óleo diesel, bem como os números de átomos de carbono, de hidrogênio e de oxigênio na molécula média desses compostos. Ao avaliar a viscosidade pelo modelo de Grunberg e Nissan foram utilizados os valores reportados na Tabela 1. Fazendo $N_i = 19$ e $N_j = 11$, pela Equação (4) obteve-se $W = 1,58$. O parâmetro G_{ij} foi avaliado pela Equação (3), levando-se em conta a contribuição das terminações metóxi, e dos grupos de ácido carboxílico e álcool alifático, para o caso do biodiesel. Já para o óleo diesel, as contribuições levadas em conta foram as das terminações metóxi e do grupo $=CH_2$, resultando

$$\sum \Delta_i = 4 \cdot (-0,1) + 1 \cdot (-0,411 + 0,06074 \cdot 19) + 1 \cdot (-0,443) = -0,1$$

$$\sum \Delta_j = 2 \cdot (-0,1) + 9 \cdot 0,096 = 0,664$$

É importante registrar que no caso do biodiesel, a inclusão das contribuições de terminações metóxi bem como dos grupos ácido carboxílico e álcool alifático, decorre do fato que o modelo de Grunberg e Nissan não inclui nenhuma referência para o grupo funcional éster, que seria o mais característico para o biodiesel. Entretanto, partindo do

princípio que os ésteres resultam da união do grupo funcional ácido carboxílico com o grupo funcional álcool, considerou-se conveniente levar em conta a participação desses grupos funcionais separadamente, resultando assim 4 terminações metóxi. Tal procedimento permitiu obter a melhor aproximação entre os valores experimentais e os estimados.

Tabela 1 - Parâmetros para o cálculo do parâmetro G no modelo de Grunberg e Nissan.

Combustível	Peso Molec. g/mol	Nº de átomos por molécula			ρ g/ml	Nº de grupos funcionais por molécula			
		C	H	O		-CH3	>CH2	-COOH	-OH
		Biosoja	305,3	19,7		36,5	2	0,87	2 + 2
Diesel	148,3	10,8	18,7	-	0,85	2	9	-	-

Valores atribuídos no modelo aos grupos funcionais para avaliação de G (Tabela 12.9 de REID, 1987)			
-0,1	0,096	$-0,411+0,06074*N_c$	-0,443

$N_c = N^\circ$ de átomos de carbonos por molécula

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam curvas de viscosidade das misturas de biodiesel de soja e óleo diesel, para as temperaturas de 25°C, 40°C e 60°C, respectivamente. Cada uma dessas figuras contém quatro curvas, sendo uma correspondente aos resultados obtidos com o modelo de Grunberg e Nissan, outra corresponde aos valores determinados experimentalmente, a terceira corresponde a uma ponderação entre as viscosidades dos componentes que utiliza as frações molares como fator de ponderação e por fim a quarta curva corresponde a estimativa por ponderação volumétrica das misturas.

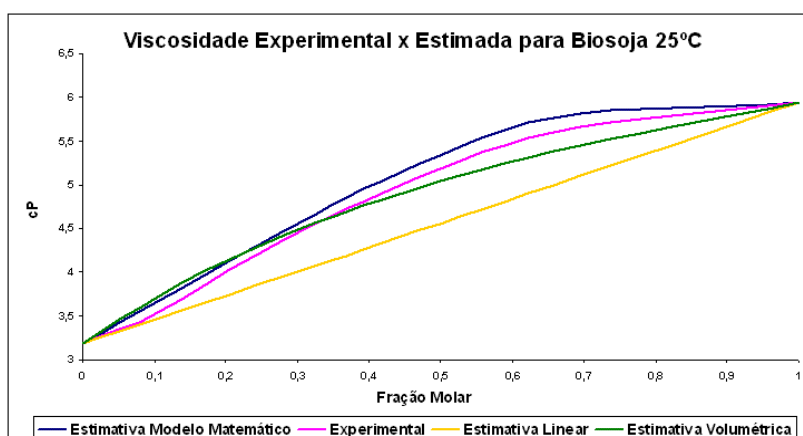


Figura 1. Viscosidade das misturas de biodiesel de soja e óleo diesel a 25°C.

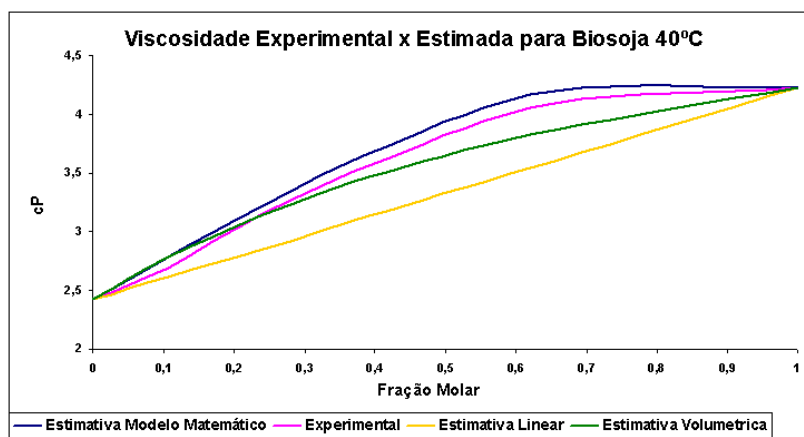


Figura 2 - Viscosidade das misturas de biodiesel de soja e óleo diesel a 40°C.

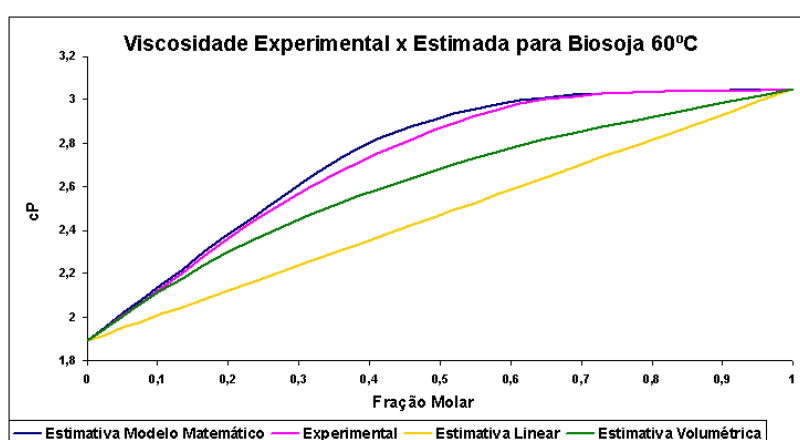


Figura 3 - Viscosidade das misturas de biodiesel de soja e óleo diesel a 60°C.

Percebe-se que o modelo de Grunberg e Nissan fornece bons resultados em todas as temperaturas pesquisadas, sendo que as diferenças em relação aos dados experimentais, e os estimados por cada modelo estão apresentados na Tabela 2, cujos valores apontam para uma maior precisão para os valores na estimativa do modelo proposto.

Tabela 2 - Tabela de Análise dos Modelos de Estimativa

Modelos de Estimativa						
Condições	Média de Erro em %			Máximo de Erro em %		
	Proposto	Linear	Volumétrico	Proposto	Linear	Volumétrico
25°C	2,9%	8,2%	3,1%	3,6%	11,5%	5,1%
40°C	2,7%	9,2%	3,2%	3,2%	12,3%	5,7%
60°C	1,1%	10,7%	4,0%	2,4%	14,0%	6,1%

Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho levam às seguintes conclusões:

1. A correlação de Grunberg e Nissan permite estimar com boa precisão a viscosidade de misturas de óleo diesel e biodiesel quando se leva em conta nesta correlação as contribuições do ácido carboxílico e do álcool alifático que formam os ésteres;
2. A boa precisão deste modelo é observada tanto para resultados a 25°C como para temperaturas maiores, nas quais o cálculo da viscosidade é feito corrigindo-se o valor correspondente a 25 °C;
3. O modelo de Grunberg e Nissan apresenta precisão consideravelmente maior que a que pode ser obtida com uma interpolação linear das viscosidades dos componentes, baseada apenas nas frações molares, ou ainda considerando a proporção volumétrica das misturas;
4. O modelo matemático apresentado é apropriado para estimar a viscosidade da mistura em função da temperatura, no caso em que não se possa dispor de equipamentos para medição da viscosidade, desde que as viscosidades dos componentes sejam conhecidas.

Referências Bibliográficas

BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2. ed. Bookman, Porto Alegre, 2002, 622 pp.

HEYWOOD, J. B. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill Science, New York 1988, 930 pp.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The Properties of Gases and Liquids, 4th ed.*, McGraw-Hill, New York, 1987. 741 pp.