

REOLOGIA E PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS DO BIODIESEL DO ÓLEO DE DENDÊ

Monique Carla Souza de Lima¹, Rodrigo Henrique da Silva Gabriel², Luiz Antonio Pimentel Cavalcanti³, Yêda Medeiros Bastos Almeida⁴, Sandra Maria Sarmiento^{5*}.

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química – monique.souza.eng@gmail.com

² Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química – rodrigohenrique015@gmail.com

³ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, Departamento de Biocombustíveis – luiz.cavalcanti@ifba.edu.br

⁴ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química – yedamba@gmail.com

⁵ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química – sarmiento@ufpe.com

RESUMO

A crescente demanda energética mundial, associado a perspectiva de desabastecimento de combustíveis de origem fóssil e a necessidade de uma maior atenção com questões ambientais, provocaram o rápido avanço em pesquisas que visam o desenvolvimento de tecnologias limpas, assim como, a busca por combustíveis alternativos provindos de fontes renováveis como o biodiesel. Esse biocombustível é composto de ésteres aquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, produzido, geralmente, a partir da transesterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal, animal. O presente trabalho investigou o comportamento reológico, bem como as propriedades fluidodinâmicas do biodiesel do óleo de dendê na faixa de temperatura de 20 a 80°C. Ajustou-se o modelo de Ostwald-de-Waele para verificar o comportamento reológico do biocombustível. O biodiesel de dendê apresentou comportamento de fluido newtoniano nas condições operacionais estudadas. Através do conceito de viscosidade aparente, obteve-se os valores da viscosidade dinâmica do biodiesel do óleo de dendê as quais variaram na faixa de 1,47- 6,05 Pa.s. Os Modelos de Liew ajustaram-se adequadamente aos dados empíricos da massa específica.

Palavras-chave: Biodiesel de dendê; reologia; propriedades fluidodinâmicas.

1. INTRODUÇÃO

O aumento de demanda por diesel e a incerteza de sua disponibilidade devido ao esgotamento de combustíveis fósseis, têm instigado o desenvolvimento de muitas pesquisas com o objetivo de encontrar fontes de energias alternativas que possam complementar

ou até mesmo substituir o diesel mineral [SINGH & SINGH, 2010; NA-RANONG & KITCHAIYA, 2014].

O Biodiesel é uma fonte de energia renovável que é considerada como a mais viável alternativa para substituição do óleo diesel mineral [MEHER, et al. 2006], pois esse combustível é não inflamável, não tóxico,

biodegradável, possui alto ponto de fulgor quando comparado ao diesel mineral, reduz a emissão de gases, tóxicos, no meio ambiente [ALI et al., 2014] e pode ser utilizado em um motor de ignição por compressão, ou seja, não é necessário nenhuma adaptação no motor comum de ciclo diesel [CONCEIÇÃO et al., 2005].

Utilizado em misturas com o diesel ou puro, o biodiesel, pode ser aplicado em motores de compressão interna sem que os mesmos sofram alterações de projeto. No entanto, as diferenças na natureza química do biodiesel (mistura de monoalquil ésteres saturados e insaturados de ácidos graxos de cadeia longa) e óleo diesel convencional (mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos) podem resultar em diferenças nas suas propriedades básicas (número cetano, ponto de névoa, ponto de entupimento de filtro a frio), afetando o desempenho do motor e as emissões de poluentes [GULUM e BILGIN, 2015].

Como o uso do biodiesel se torna mais generalizado, os pesquisadores têm mostrado um forte interesse na modelagem do processo de combustão no motor, a fim de compreender as características fundamentais da combustão do biodiesel. Costuma-se usar propriedades físicas como dados de entrada nos modelos de combustão, pois não é viável a medição das propriedades físicas do biodiesel em cada proporção de mistura com o diesel ou temperatura do processo. Equações de regressão podem ser amplamente utilizadas para prever os valores das propriedades físicas do biodiesel sem que medições sejam efetuadas [GEACAI et al., 2015].

O comportamento reológico é um dos fatores mais importantes em produtos acabados, visto que estuda a elasticidade, viscosidade, plasticidade e escoamento da matéria. A viscosidade dinâmica é uma das principais características físicas a ser caracterizadas em óleos, pois determina a fluidez da matéria [AZEVEDO et al., 2004].

A combustibilidade refere-se o quanto facilmente, o combustível sofre combustão dentro do motor, na forma desejada, para a produção de energia mecânica mais eficiente. Esse fator estar relacionado com a viscosidade, a qual é uma das características mais importantes do biodiesel e deve ser mantida dentro dos limites pré-estabelecidos, uma vez que, exerce grande influência sobre as propriedades fluidodinâmicas deste. Uma viscosidade muito baixa causa lubrificação inadequada no sistema de injeção e causa problemas na bomba de injeção devido a dispersão excessiva. Quando um combustível é muito viscoso diminui a pressão de injeção e o grau de atomização do combustível no cilindro do motor, devido à queda de pressão na bomba e nos injetores, além de causar penetração excessiva do jato de combustível na câmara de combustão e baixa dispersão [FARAH, 2012; KNOTHE et al., 2006].

A potência produzida pelo motor é diretamente proporcional a massa do combustível queimada, quanto maior a massa

específica, para uma dada quantidade de ar, menor será o consumo de combustível e maior será a potência gerada pelo motor. Esta propriedade também confere influência nas emissões, pois o aumento da densidade provoca um aumento na produção de CO e materiais particulados [TESFA et al., 2010]

Diante destes fatos é importante que haja um banco de dados com informações sobre o comportamento reológico e as propriedades fluidodinâmicas (massa específica e viscosidade) do biodiesel de dendê. Este trabalho tem por objetivo: a) Elucidar do comportamento reológico do biodiesel de dendê na faixa de temperatura de 20 a 80°C; b) Parâmetros das equações constitutivas que representam o comportamento mecânico do biodiesel de dendê frente à temperatura, c) Dependência das propriedades fluidodinâmicas do biodiesel de dendê com a temperatura.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

O óleo de dendê não-refinado foi adquirido no mercado público na cidade de Salvador (BA). Os reagentes como NaOH, metanol e H₂SO₄, usados para produção de biodiesel, foram adquiridos da Vetec (PA).

2.2. Pré-tratamento da biomassa

O pré-tratamento do óleo de dendê constou de aquecimento a 80°C seguido de filtração à vácuo. Posteriormente o óleo foi degomado com adição de água 30 % (v/v) a 80°C, mantido sob agitação durante 30 minutos. Transferiu-se a mistura foi transferida para um funil de decantação (volume), deixando-a em repouso por 12 horas, sendo em seguida separada as fases. A fase menos densa foi centrifugada a 3000 rpm por 15 minutos. O óleo resultante da centrifugação foi desumidificado em chapa quente por 1 hora a 100°C.

O óleo de dendê degomado e isento de água foi esterificado em um reator de mistura (500cm³), mecanicamente agitado (agitador de Marca Fisaton, Modelo 710), sendo acoplado a um condensador. A temperatura foi controlada 60°C. A reação de esterificação foi realizada por via metílica com ácido sulfúrico (0,9% (g/g), em relação a massa de óleo), razão ácool/óleo de 6:1 mol.mol⁻¹, agitação de 300rpm e tempo de reação de 1 hora. No final do processo, a mistura reagente foi transferida para um funil de decantação (500cm³), deixando-se decantar por 1 hora. A fase oleosa, constituída por ésteres e triglicerídeos, foi separada e lavada (3 lavagens) com água destilada (volume total de água: 300cm³) a 80°C, sendo em seguida desumidificada em chapa de aquecimento a 100°C por 1 hora.

2.3. Produção de biodiesel

A fase oleosa previamente esterificada foi transferida para o reator de mistura (ver Item 2.2). O catalisador metóxido de sódio foi preparado (NaOH, 0,9% m/m; metanol, razão molar Álcool:Óleo: 6:1 mol.mol⁻¹), sendo em seguida adicionado ao reator. O processo de transesterificação foi desenvolvido nas seguintes condições: 1 hora, 60°C e 300rpm. No final do processo, a mistura reacional foi transferida para um funil de decantação (500cm³) por 1 hora com objetivo de separar o biodiesel da glicerina. A fase mais leve, constituída por B100, metanol e excesso de catalisador, foi lava com solução aquosa de HCl a 0,5M, seguida de lavagens (4) com água destilada a 80°C. O biodiesel purificado foi seco em roto-evaporador por 1 hora a 80°C.

2.4. Caracterização biodiesel

As análises físico-químicas para caracterizar o biodiesel produzido foram: a) índice de acidez (ASTM D-664); b) teor de umidade (ASTM D-6304); c) massa específica a 20°C (ASTM D-40520); d) viscosidade cinemática a 40°C (ASTM D-445); e) estabilidade oxidativa a 110°C (EN 14112); f) índice de iodo (EN 14111),

O teor total de ésteres foi quantificado por cromatografia gasosa (cromatógrafo Marca Ciola Gregory, modelo CGMaster; coluna Carbowax; eluente : hidrogênio). Os padrões dos ésteres alquílicos de ácidos graxos foram adquiridos à Sigma- Aldrich.

2.5. Caracterização reológica e propriedades fluidodinâmicas

O comportamento reológico e viscosidade dinâmica do biodiesel de dendê foram obtidos através do Reômetro tipo Searle, marca Brookfield modelo R/S - SST2000. Ao reômetro foi acoplado um banho de Marca Lauda, modelo RE206, em série para controle de temperatura. O comportamento reológico do biodiesel de óleo de dendê (corrigir) foi investigado na faixa de temperatura de 20 a 80°C, com *Spindle double gap* taxa de cisalhamento variando na faixa de 100 a 700s⁻¹.

A massa específica do biodiesel de dendê foi obtida utilizando densímetro digital, marca Anton Paar, modelo DMA 5000, nas faixas de temperatura de 20 a 80°C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do biodiesel de dendê

A Tabela 1 mostra as características do biodiesel de dendê, dentre os vários parâmetros analisados, chama atenção o teor de umidade

que está aproximadamente o triplo do recomendado pela ANP nº 45/2014 [BRASIL, 2014]. A alta umidade no biodiesel favorece a contaminação de microrganismos, além de oxidação dos ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados [EMBRAPA, 2014].

Tabela 1: Caracterização do biodiesel

Parâmetros	Biodiesel	Limite ANP
Umidade (ppm)	745,71	250
Teor de éster total (%)	96,4	96,5
ν (mm ² /s) a 40°C	4,65	3,0 a 6,0
ρ (kg/cm ³) a 20°C	873,88	850 a 900
Acidez mg KOH/g	0,66	0,5
Estabilidade O. (h)	6,03	6
Índice de iodo(gI ₂ /100g)	54,99	-

3.2 Comportamento reológico do biodiesel

O comportamento reológico do biodiesel de dendê na faixa de temperaturas de 20 a 80°C pode ser observado através das figuras 1 e 2.

A análise visual das curvas de fluxo construídas para o biodiesel de dendê, indica que, nas faixas de temperatura e taxa de cisalhamento em que foram realizadas as análises reométricas, o referido biocombustível comporta-se, possivelmente, como fluidos newtonianos uma vez que a relação funcional entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (Figura 1), em cada caso, é de uma reta cujo prolongamento passa pela origem. Este resultado leva à conclusão que possivelmente a viscosidade do material não é

função da taxa de cisalhamento. Nesse caso, as retas possuem coeficientes angulares que são funções da temperatura e da composição dos componentes presentes na mistura, de modo que a temperatura apresenta uma relação inversa com a viscosidade. Nota-se ainda que a medida que a temperatura aumenta a distância entre duas retas sucessivas diminui mostrando que relação entre a temperatura e a viscosidade não é linear.

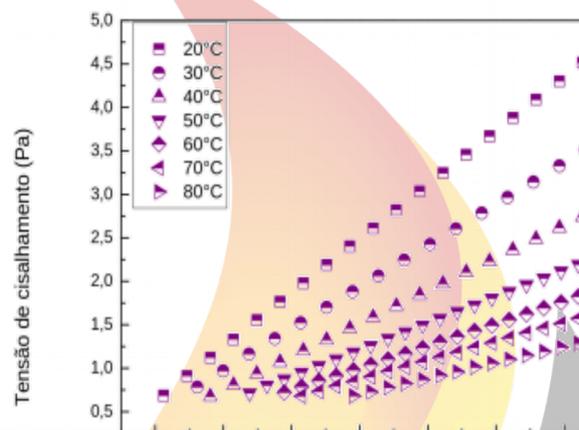


Figura 1: Curvas de Fluxo para Biodiesel de óleo de dendê em função da temperatura

Outra indicação de que biodiesel de dendê, possivelmente, apresenta comportamento de fluido newtoniano é dada pelo fato das curvas de viscosidade (Figura 2) obtida para cada temperatura serem famílias de retas paralelas ao eixo das abscissas (correspondente à taxa de cisalhamento). Nesse caso a viscosidade aparente do material a uma dada temperatura e faixa de taxa de cisalhamento é constante e função apenas da temperatura e da composição do material [SCHRAMM, 2006].

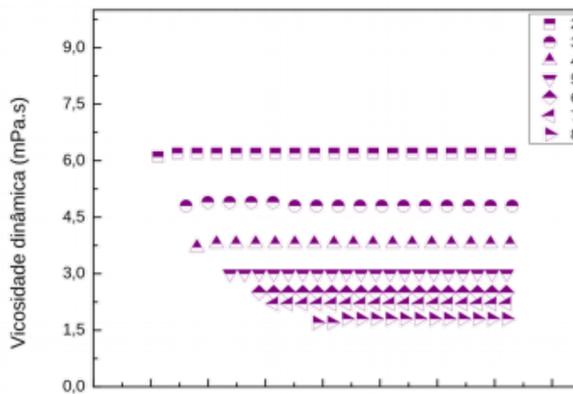


Figura 2: Curvas de Viscosidade para o Biodiesel de Dendê na faixa de temperatura de 20 a 80°C.

A viscosidade dinâmica (μ) é uma medida da resistência interna de um fluido a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) ou ao escoamento. Depende da temperatura (T), pressão (P) e composição do fluido (CF) sendo, todavia, independente da taxa de deformação. É definida de acordo com a Lei de Newton para a viscosidade que estabelece [SCHRAMM, 2006]:

$$\tau \propto \dot{\gamma} \rightarrow \tau = \mu \dot{\gamma} \quad [1]$$

$$\mu = \tau (\dot{\gamma})^{-1} \quad \diamond \quad \mu = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = C \quad [2]$$

onde: τ : Tensão de cisalhamento; C: constante para determinada condição de T, P e CF.

O comportamento reológico (CR) de um fluido pode ser distinto daquele previsto pela Eq. 1, surgindo, então, a classificação: a) Fluidos Newtonianos (FN): $\mu = f(T, P, CF)$; b) Fluidos Não-Newtonianos (FNN): $\mu = f(\tau, \dot{\gamma}, T, P, CF)$, onde: t: tempo. Modelos Fenomenológicos descrevem o CR de

um fluido, ex.: a) FN: Eq. 1; b) FNN da Potência: Modelo de Ostwald-de Waele (Eq. 3).

$$\tau = k (\dot{\gamma})^n \quad [3]$$

Sendo: k: Índice da consistência; n: índice de comportamento ($n < 1$: Fluido Pseudoplástico; $n > 1$: Fluido dilatante; $n = 1$ FN).

A viscosidade aparente, $\eta_a = \tau (\dot{\gamma})^{-1}$, representa a viscosidade absoluta de um FNN a uma determinada taxa de deformação. Para um FN e FNN da Potência tem-se:

$$\text{FN: } \eta_a = \mu = k \text{ constante} \quad \text{para} \quad \forall \dot{\gamma} \quad [4]$$

$$\text{FNN } \eta_a = \mu (\tau, \dot{\gamma}) = k (\dot{\gamma})^{n-1} \quad [5]$$

A curva de fluxo, mostrou qualitativamente o comportamento do biodiesel de dendê, porém através de um ajuste não-linear aplicados aos dados esse comportamento foi confirmado. Foi utilizado o modelo de Ostwald-de Waele (Eq. 3), obtendo-se os valores para o índice de consistência (k) e para o índice de comportamento (n) presentes na Tabela 2. O índice de consistência decai com a temperatura, enquanto que o índice de comportamento permanece constante ($n \cong 1$), confirmando assim, o comportamento de um Fluido Newtoniano nas temperaturas de 20 a 80°C na faixa de taxa de cisalhamento do estudo.

Tabela 2: Parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waele

apresentou dentro dos limites estabelecidos pela RANP nº 45/2014.

3.3 Propriedades fluidodinâmicas do biodiesel de dendê

A Figura 3 mostra o comportamento da viscosidade absoluta com a temperatura para o biodiesel de dendê, pode ser observado o decaimento exponencial da viscosidade com o aumento da temperatura, esse comportamento é previsto pela Teoria de Eyring.

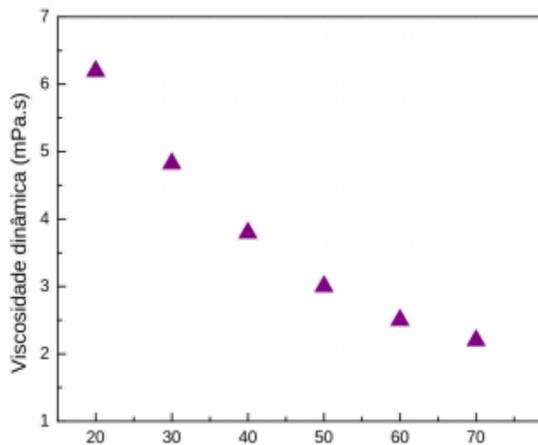


Figura 3: Comportamento da viscosidade dinâmica do biodiesel em função da temperatura.

O efeito da massa específica com a temperatura para o biodiesel de dendê pode ser observado na Figura 4. A massa específica do biodiesel de dendê diminui com a temperatura, este comportamento está previsto na literatura para líquidos e misturas de líquidos, onde há um decréscimo linear dessa propriedade fluidodinâmica com o aumento da temperatura (REID et al., 1987). Na temperatura de 20°C a massa específica do biodiesel de dendê

T (°C)	Parâmetros		Dados estatísticos		
	K (mPa)	n	$e_K \times 10^{-5}$	$e_n \times 10^3$	R^2
20	6,05	1,00	7,93	2,08	0,99
30	5,20	0,99	4,19	1,28	0,99
40	3,75	1,00	3,48	1,47	0,99
50	2,88	1,01	2,56	1,41	0,99
60	2,28	1,02	3,39	2,35	0,99
70	2,03	1,01	2,57	2,00	0,99
80	1,41	1,04	3,24	3,61	0,99

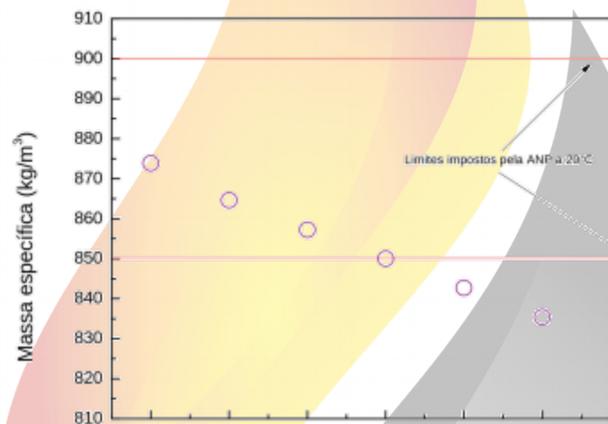


Figura 4: Comportamento da massa específica do biodiesel em função da temperatura

Diversos modelos semi-empíricos para massa específica de líquidos, são descritos na literatura, tendo a temperatura como uma variável primária. Dentre estes, o Modelo de Liew (Equação 6), é um dos clássicos. Os

parâmetros desse modelo, A_L e B_L , devem ser estimados com base em dados experimentais.

$$\rho(T) = A_L + B_L T \quad [6]$$

Outro modelo é a correlação de Swem (Equação 7), a qual pode ser utilizada para prever a massa específica de um óleo vegetal puro numa temperatura T (em °C), tendo como base a massa específica do fluido a 20°C e a temperatura a ser medida experimentalmente.

$$\rho(T) = \rho_{20} - 0,64(T - 20) \quad [7]$$

Essas duas equações foi utilizadas para prever a massa específica para o biodiesel de dendê, dos resultados obtidos são apresentados na Tabela 3 para o modelo de Liew e na Tabela 4 para o modelo de Swem.

Tabela 3: Massa específica do biodiesel (Modelo de Liew).

T (°C)	ρ (kg/m ³)	Ea* (%)
20	872,82	0,12
30	865,31	0,08
40	857,8	0,06
50	850,3	0,03
60	842,79	0,01
70	835,28	0,02
80	827,77	0,04

*Erro absoluto

Tabela 4: Massa específica para o biodiesel de dendê de acordo com modelo de Swem.

T (°C)	P (kg/m ³)	Ea* (%)
20	873,88	0,00
30	867,48	0,33

40	861,08	0,45
50	854,68	0,55
60	848,28	0,66
70	841,88	0,77
80	835,48	0,89

*Erro absoluto

De acordo com os dados da Tabela 3 e 4, o melhor modelo para prever a massa específica do biodiesel de dendê foi o Modelo de Liew, pois os resultados desse modelo obtiveram menores erros absolutos em relação ao Modelo de Swem. O que era de se esperar, já que o modelo de Swem foi desenvolvido para óleos puros.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que na faixa de temperatura de estudo o biodiesel de dendê apresentou o comportamento de Fluido Newtoniano de acordo com as curvas de fluxo. Tal resultado foi confirmado avaliando as curvas de viscosidade. Hipótese reforçada com a análise do modelo de Ostwald-de-Waele. A viscosidade do biodiesel teve um decaimento exponencial com o aumento da temperatura, enquanto que a massa específica teve um decaimento linear com o aumento dessa variável. O clássico Modelo de Liew conseguiu prever com relativa incerteza a massa específica do biodiesel de dendê.

BIOCOMBUSTÍVEIS- ANP. Resolução ANP nº 45, de 25.8.2014- DOU 26.8.2014. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20%202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20%202014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)> Acesso em: 02 jun. 2016.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES, JR., V. J. F.; SOUZA, A. G. *Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel*. Energy e Fuels, v. 19, p. 2185-2188, 2005.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI O. M.; YUSAF T.; MAMAT R.; ABDULLAH N.R; ABDULLAH A.A. *Influence of Chemical Blends on Palm Oil Methyl Ester, Cold Flow Properties and Fuel Characteristics*. Energies, v.7, p.4364–4380, 2014.

AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L.H.; FONSECA, V. M. *Propriedades Reológicas de Óleos Lubrificantes Minerais e Sintéticos com Degradação em Motor Automotivo*. 3º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás, 2004.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E

EMPRAPA. *Projeto Estuda a Contaminação do Diesel e do Biodiesel*. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/web/mobile/noticias/-/noticia/1678180/projeto-estuda-contaminacao-do-diesel-e-do-biodiesel>> Acesso em: 04 jun. 2016.

FARAH, M.A. *Petróleo e seus Derivados: Definição, constituição, aplicação, especificações e características de qualidade*. LTC, 2012.

GEACAI, S., IULIAN, O., NITA, I. *Measurement, correlation and prediction of biodiesel blends viscosity*. Fuel, v. 143, 268-274, 2015.

GULUM, M., BILGIN, A. *Density, flash point and heating value variations of corn oil biodiesel-diesel fuel blends*. Fuel Processing Technology, v. 134, 456-464, 2015.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

KNOTHE, GERHARD, GERPEN, JON VAN, KRANI, JURGEN, RAMOS, LUIZ PEREIRA. *Manual do Biodiesel*. Editora Edgard Blucher, 2006.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; *Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification e a Review*. Renew Sustain Energy Rev, v.10, 248-268, 2006.

NA- RANONG D.; KITGHAIYA P. *Precipitation Above Cloud Point in Palm Oil Based Biodiesel During Production and Storage*. Fuel, v. 122, 287-293, 2014.

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

SCHRAMM, G.; *Reologia e Reometria, Fundamentos Teóricos e Práticos*. Artliber do Brasil LTDA, 2006.

TESFA, B., MISHRA, R., GU, F., POWLES, N. *Prediction Models for Density and Viscosity of Biodiesel and Their Effects on Fuel Supply System in CI Engines*. Renewable Energy, v. 35, p. 2752-2760, 2010.

SINGH S.P.; SINGH D.; *Biodiesel Production Through the Use of Different Sources and Characterization of Oils and Their Esters as the Substitute of Diesel: A review Biodiesel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews , v. 14, 200-216, 2010



www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br