

Coeficiente de expansão térmica do biodiesel e sua relação com a composição

CAVALCANTI, Luiz Antonio Pimentel

Resumo

Este trabalho determinou o coeficiente de expansão térmica do biodiesel obtido a partir de matérias – primas como soja, sebo bovino e algodão a partir de dados experimentais de massa específica em função da temperatura. Nessa perspectiva, foram utilizados alguns princípios da termodinâmica. A técnica de regressão linear foi utilizada com o auxílio do *software* Origin 6.0. Os valores obtidos para o coeficiente de expansão térmica do biodiesel de soja, algodão e sebo bovino após a regressão linear foram de $8,39 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $8,46 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $8,58 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente, com coeficiente de correlação igual a 0,99997 em todos os casos avaliados.

Palavras Chave: Biodiesel, coeficiente de expansão térmica, massa específica.

Abstract

This study determined the thermal expansion coefficient of biodiesel obtained from raw materials such as soy, beef tallow and cotton density from experimental data as a function of temperature. In this perspective, it was used some thermodynamics principles. The linear regression technique was used with the aid of the Origin 6.0 software. The values obtained for the thermal expansion coefficient of biodiesel from soybean, cotton and beef tallow, after linear regression was, $8,39 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $8,46 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ $\times 8,58 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ respectively, with a correlation coefficient equal to 0.99997 in all evaluated cases.

Keywords: Biodiesel, thermal expansion coefficient, specific mass.

Resumen

Este estudio determinó el coeficiente de expansión térmica de biodiesel obtenido a partir de materias - primas tales como de soja, sebo de vaca y la densidad de semilla de algodón a partir de datos experimentales como una función de la temperatura. En esta perspectiva, se utilizaron algunos principios de la termodinámica. La técnica de regresión lineal se utilizó con la ayuda del software Origen 6.0. Los valores obtenidos para el coeficiente de expansión térmica de biodiesel de soja, el algodón y el sebo de vacuno después de la regresión lineal fueron $8,39 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $8,46 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $8,58 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente, con un coeficiente de correlación igual a 0,99997 en todos los casos evaluados.

Palabras clave: Biodiesel, coeficiente de expansión térmica, densidad.

INTRODUÇÃO

No cenário mundial atual há uma grande demanda por combustíveis fósseis no setor de transportes e grande parte se deve ao consumo em motores diesel. Contudo a expectativa de escassez associada às questões ambientais tem contribuído para o avanço no uso dos biocombustíveis. Nesse contexto, o biodiesel obtido a partir da reação transesterificação de óleos vegetais, gordura animal e óleos residuais através de catálise ácida, alcalina ou enzimática tem sido amplamente estudado pela comunidade científica (DAMME *et al.*, 2014).

A qualidade do biodiesel varia de acordo com a estrutura molecular dos ésteres alquílicos de ácidos graxos (EAAG) que compõem o biodiesel, que por sua vez, são dependentes dos constituintes e/ou contaminantes da matéria-prima, do processo de produção e do sistema de armazenamento. Nos ésteres à medida que a massa molecular aumenta, a polaridade vai diminuindo e como consequência verifica-se a ocorrência de interações intermoleculares do tipo dipolo instantâneo-dipolo induzido ou, também, chamadas de forças de Van der Waals (CANCIAM, 2014).

Os materiais quando submetidos a um gradiente de temperatura pode apresentar respostas distintas podendo dilatar significativamente ou dilatar-se de modo imperceptível a olho nu. O fenômeno pode ser explicado pelo coeficiente de expansão volumétrica. A dilatação de um material em decorrência da elevação da temperatura é uma consequência do aumento da sua energia interna, que determina uma maior amplitude das vibrações moleculares e, portanto, uma maior distância média entre os constituintes moleculares (SANTOS *et al.*, 2013).

O coeficiente de expansão térmica (β), também conhecido como coeficiente de expansão volumétrico ou expansividade volumétrica indica a variação de volume (V) frente a um gradiente de temperatura (T), sob condições isobáricas (SMITH *et al.*, 2007). A Equação 1 mostra o coeficiente de expansão térmica.

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right) \quad (1)$$

O presente trabalho teve por objetivo determinar o coeficiente de expansão térmica do biodiesel de soja (B100-S), sebo bovino (B100-Sb) e algodão (B100-A) a partir de dados experimentais de massa específica dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) em função da temperatura. Além de investigar como a composição dos EMAG tem influência nos resultados do coeficiente de expansão térmica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Produção do biodiesel

O B100-Sb, 2L, foi produzido em duas etapas reacionais realizadas em série:

- a) Esterificação ácida (catalisador: H₂SO₄), metanol e,
- b) Transesterificação alcalina (catalisador: KOH). O reator químico foi de marca *Marconi*, modelo MA502/5/C (volume útil máximo: 3L) com controle de temperatura e agitação mecânica (impelidor do tipo pás).

As condições operacionais dessas etapas foram:

- a) Esterificação ácida: 60°C, 1 atm, 300 rpm, razão molar álcool metílico/sebo bovino empregado foi de 6:1, 1,0% de H₂SO₄, em relação à massa de sebo, tempo reacional de 1h e,
- b) Transesterificação alcalina: 60° C, 1 atm, 300 rpm, razão molar álcool 6:1, tempo reacional de 1h. Em seguida, procedeu-se a separação da glicerina da mistura reacional (método da decantação).

A fase mais leve da mistura, contendo B100-Sb, catalisador, excesso de metanol, passou pela etapa de purificação que constou de evaporação do metanol com uso de um evaporador rotativo a vácuo, lavagem ácida com solução de HCl 0,5M, lavagem com água destilada e secagem em evaporador rotativo. Os B100-S e B100-A foram produzidos em única etapa reacional de transesterificação alcalina, conforme descrito anteriormente.

Composição química

As composições químicas dos B100 estudados foram obtidas por cromatografia gasosa (cromatógrafo de marca Ciola Gregory, modelo CG Máster, coluna Carbowax). Utilizou-se o hidrogênio (White Martins, ≥ 99,99%) como eluente. Os padrões do EMAG foram adquiridos a Sigma-Aldrich.

Massa específica

As massas específicas dos combustíveis foram obtidas utilizando densímetro digital, marca *Anton Paar*, modelo DMA 5000, nas faixas de temperatura: (a) 10-90°C (diesel, B100-S, B100-A e Misturas BX), b) 20-90° C (B100-Sb). Os valores descritos nos itens a) e b) foram divididos em intervalos de 10 em 10°C.

Determinação do coeficiente de expansão térmica (β)

Para determinação do coeficiente de expansão térmica (β) foi utilizada uma metodologia que sugere a obtenção do parâmetro a partir da regressão linear dos dados em um gráfico $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$. A Equação 2 relaciona a modelagem matemática proposta (JERÔNIMO, 2012).

$$\ln \frac{d_0}{d} = \beta(T - T_0) \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a composição dos B100 de soja, algodão e sebo bovino em termos dos EMAG. Tais resultados irão fornecer os subsídios necessários para o entendimento da relação entre a composição em termos dos EMAG e os resultados obtidos para o coeficiente de expansão térmica.

A composição em termos dos EMAG obtida para os B100-S, B100-A e B100-Sb está de acordo com a literatura uma vez que os valores obtidos na Tabela 1 apresentaram-se dentro da faixa de valores de referência conforme relatado por Candeia (2008) e Santos (2010) para B100-S, B100-Sb e B100-A, respectivamente. Como pode ser observado, o B100-Sb apresentou maior teor de EMAG saturado (55,0%) que o algodão (26,2%) e soja (17,27%).

Tais concentrações de EMAG saturados no B100-Sb indicam que esse biodiesel tem maior possibilidade de cristalização quando utilizado em locais de temperaturas amenas (a partir de 15°C), porém apresentará maior número de cetano e estabilidade oxidativa. A tendência de cristalização anteriormente citada por inviabilizar a comercialização e uso do biodiesel em certos períodos do ano em regiões de clima frio (RAMALHO *et al.*, 2012).

Tabela 1 - Composição em EMAG dos B100 –S, B100- A e B100-Sb produzidos.

B100-S											
EMAG	Saturado				Insaturado					T.S. (%)	T.I. (%)
	C14:0	C16:0	C17:0	C18:0	C14:1	C16:1	C18:1	C18:2	C18:3		
Teor (%)	-	13,66	-	3,61	-	-	22,49	54,03	6,21	17,27	82,73
B100-A											
EMAG	C14:0	C16:0	C17:0	C18:0	C14:1	C16:1	C18:1	C18:2	C18:3	T.S. (%)	T.I. (%)
Teor (%)	-	24,4	-	1,8	-	-	16,3	57,5	-	26,20	73,8
B100-Sb											
EMAG	C14:0	C16:0	C17:0	C18:0	C14:1	C16:1	C18:1	C18:2	C18:3	T.S. (%)	T.I. (%)
Teor (%)	3,3	24,9	1,3	25,5	0,3	2,1	38,1	4,5	-	55,0	45,0

T.S. = percentual total de EMAG saturados;

T.I. = percentual total de EMAG insaturados.

Comparando os valores da Tabela 1 para a composição dos B100 de soja, algodão e sebo bovino em termos dos EMAG com aqueles apresentados no trabalho de Ramirez-Verduzco *et al.* (2012), onde foi relatada a presença de até C18:3 em todas as matérias-primas, ao contrário do que foi apresentado no presente trabalho em que este componente aparece apenas no biodiesel de soja, bem como, a presença dos C20:0 e C20:1 para o sebo bovino, que não foram observadas no presente trabalho. A existência do composto C17:0 para o sebo bovino não foi observada no trabalho de Ramirez-Verduzco *et al.* (2012), porém em trabalho publicado por Srivastava e Prasad (2000) este composto foi detectado em concentração semelhante ao publicado nesta pesquisa. Os demais resultados obtidos quanto à caracterização dos EMAG encontrados na composição dos B100-A, B100-Sb e B100-S estão de acordo com a literatura (CANDEIA, 2008; KNOTHE *et al.*, 2006; RAMIREZ-VERDUZCO *et al.*, 2012; SANTOS, 2010; SRIVASTAVA E PRASAD, 2000).

As diferenças nas composições encontradas para os B100-A, B100-SB e B100-S estão relacionadas a diversos fatores que podem influenciar o perfil de EMAG no biodiesel, principalmente, aqueles relacionados com a qualidade da matéria-prima (óleos vegetais: qualidade do solo, condições climáticas e maturidade da colheita; gorduras animais: dieta imposta aos animais e condições de saúde desses) além das condições de processamento da biomassa durante a síntese do biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006; BHALE *et al.*, 2008; CASAS *et al.*, 2010).

Embora a composição em EMAG do biodiesel produzido a partir de uma biomassa possa variar, pode ser estabelecido que, se o biodiesel é de boa qualidade essas variações devem ser pequenas, portanto, torna-se possível fazer comparações entre elas. (RAMIREZ-VERDUZCO *et al.*, 2012).

O efeito da temperatura sobre a massa específica dos B100-S, B100-Sb e B100-A na faixa de temperatura 10 a 90°C, pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Massa Específica dos B100-S, B100-A e B100-Sb

Temperatura (°C)	B100-S ρ (kg/m ³)	B100-A ρ (kg/m ³)	B100-Sb ρ (kg/m ³)
10	890,35	888,07	-
20	883,04	880,73	871,08
30	875,76	873,41	863,76
40	868,48	866,10	856,45
50	861,22	858,80	849,15
60	853,96	851,50	841,90
70	846,70	844,21	834,61
80	839,43	836,90	827,33
90	832,17	829,59	820,03

A massa específica dos combustíveis em questão decresce linearmente com o aumento da temperatura como previsto na literatura para líquidos simples e misturas de líquidos. Verifica-se ainda na Tabela 2 que tal propriedade fluidodinâmica além de variar com a temperatura, também é função da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no B100. A Figura 1 mostra o gráfico $\ln(d_o/d)x(T-T_o)$ para o biodiesel de soja, algodão e sebo bovino.

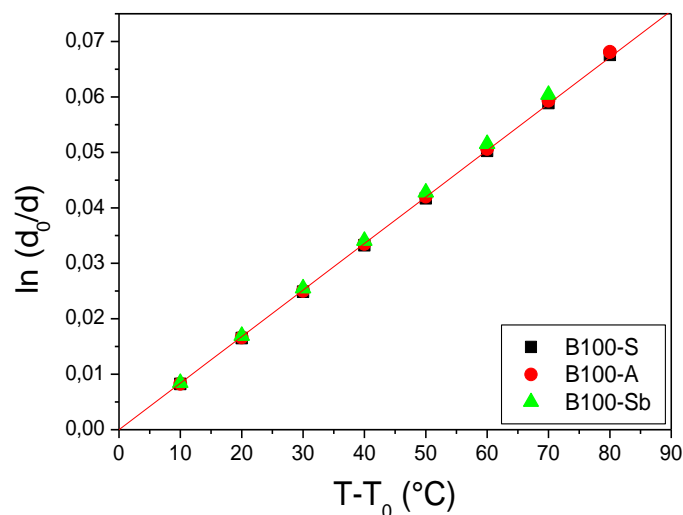


Figura 1 – Gráfico $\ln(d_o/d)x(T-T_o)$ dos B100-S, B100-A e B100-Sb

A Tabela 3 relaciona os resultados obtidos da análise de regressão linear a partir dos dados de $\ln(d_o/d)$ versus $(T-T_o)$.

Tabela 3 - Coeficientes de expansão térmica e de correlação dos B100-S, B100-A e B100-Sb

Biodiesel	β (°C ⁻¹)	R ²
Soja	8,39.10 ⁻⁴	0,99997
Algodão	8,46.10 ⁻⁴	0,99997
Sebo Bovino	8,58.10 ⁻⁴	0,99997

Existe uma relação entre a energia de ligação química entre as partículas e os valores do coeficiente de expansão térmica, de modo geral quanto mais fortes são as ligações químicas menores são os coeficientes de expansão térmica dos materiais avaliados.

Como consequência, pode-se afirmar que a dilatação térmica está associada à variação assimétrica da energia de ligação com a distância entre as partículas, que durante o aquecimento as partículas do material aumentam a frequência e amplitude, aumentando assim seu volume final (SANTOS e VIEIRA, 2010).

Os resultados obtidos na Tabela 3 para o coeficiente de expansão térmica (β) para os B100-S, B100-A e B100-Sb foram de $8,39 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $8,46 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $8,58 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente, com coeficiente de correlação igual a 0,99997 em todos os casos avaliados. O B100-Sb por apresentar alto teor de ésteres de ácidos graxos saturados apresenta valores de massa específica inferiores àqueles obtidos para o B100-S e B100-A, que possuem predominância de ésteres de ácidos graxos insaturados (Tabela 1). Por consequência o B100-Sb apresentará um maior valor para o coeficiente de expansão térmica quando comparado aos valores para o B100-S e B100-A, tal observação pode ser confirmada com valores apresentados na Tabela 3 e os dados plotados na Figura 1.

Calculando a variação de volume para 1000 L de biodiesel com um gradiente de temperatura de 10°C , encontra-se para B100-S, B100-A e B100-Sb os valores 8,43, 8,50 e 8,62 litros, respectivamente. Os valores calculados para a variação de volume dos B100-S e B100-A apresentaram valores muito próximos devido as semelhança na composição em termos de EMAG (Tabela 1), porém pode-se constatar que os valores para a variação do volume no B100-A é ligeiramente maior, uma vez que o mesmo possui maior teor de EMAG saturados (26,20%) quando comparado ao B100-S (17,27%). Raciocínio similar é aplicado para explicar a variação de volume para o B100-Sb, pois no sebo bovino há a predominância de EMAG saturados (55,00%).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia para predição dos valores do coeficiente de expansão térmica dos B100-S, B100-A e B100-Sb partindo dos dados experimentais de massa específica em função da temperatura se mostrou adequada e conseguiu predizer os valores de tal parâmetro com coeficiente de correlação próximo a unidade.

Com relação à composição, demonstrou-se que quanto maior o percentual de EMAG saturados presentes no biodiesel maior os valores do coeficiente de expansão térmica do combustível avaliado, conseqüentemente maior a variação de volume para um determinado gradiente de temperatura. Sendo assim, o coeficiente de expansão térmica apresenta uma relação direta com o grau de saturação do biodiesel. Considerando que o coeficiente de expansão térmica do biodiesel de sebo bovino foi de $8,58 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, para um aumento de temperatura de $10,0^\circ\text{C}$, o aumento no volume do B100-Sb foi da ordem de 8,62 litros para cada mil litros.

Pode-se concluir que o volume ocupado pelos B100-S, B100-A e B100-Sb avaliados quando armazenados no interior de tanques sofrem significativa influência do gradiente de

temperatura e para viabilizar as operações comerciais destes biocombustíveis com os volumes referidos à temperatura de 20,0°C (Resolução ANP, N°45/2014), temperatura de referência no Brasil, há a necessidade de se corrigir o volume à temperatura ambiente utilizando o coeficiente de expansão térmica calculado no presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- BHALE, P. V., DESHPANDE, N. V., THOMBRE, S. B.; Improving the low temperature properties of biodiesel fuel. *Renewable Energy*, 2008, 34, 794.
- CANCIAM, C. A. Estimativa do coeficiente de expansão térmica dos acetatos de etila, butila, isoamila, hexila, cis-3-hexenila e trans-2-hexenila. *Revista da Universidade Vale do Rio Verde*, 2014, 12, 15.
- CANDEIA, R.A.; *Biodiesel de Soja: Síntese, degradação e misturas binárias*. Tese de Doutorado. 150 f. Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba, 2008.
- CASAS, A., RUIZ, J. R., RAMOS, M. J., PEREZ, A. Effects of Triacetin on Biodiesel Quality. *Energy Fuels*, 2010, 24, 4481.
- DAMME, S. V., BRAM, S., CONTINO, F. Comparison of biodiesel production scenarios with coproduction of triacetin according to energy and GHG emissions. *Energy Procedia*, 2014, 61,1852.
- JERÔNIMO, C. E. M. Predição do coeficiente de dilatação térmica de naftas pela curva de destilação ASTM. *Revista Virtual de Química*, 2012, 4, 405.
- KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRANI, J., RAMOS, L. P.; *Manual do Biodiesel*, 1a ed., São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- RAMALHO, E.F.S.M., CARVALHO FILHO, J.R., ALBUQUERQUE, A.R., OLIVEIRA, S.F., CAVALCANTI, E.H.S., STRAGEVITCH, L., SANTOS, I.M.G., SOUZA, A. G.; Low temperature behavior of poultry fat biodiesel: diesel blends. *Fuel*, v. 93 (2012) 601–605.
- RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F., RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, J. E, JARAMILLO-JACOB, A. R; Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. *Fuel*. V. 91, (2012) 102–111.
- SANTOS, D. Q.; VIEIRA, D. F. Determinação de coeficiente de expansão térmica do biodiesel e seus impactos no sistema de medição volumétrico. *Eclética Química*, 2010, 35, 107.
- SANTOS, D. Q., LIMA, A. L., LIMA. A. P., BORGES NETO, W., FABRIS, J. D.; Thermal expansion coefficient and algebraic models to correct values of specific mass as a function of temperature for corn biodiesel. *Fuel*, 2013, 106, 646.
- SMITH, J. M., NESS, H. C. V., ABBOTT, M. M.; *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007.

bioenergia em revista: diálogos, ano 6, n. 1, p. 76-84, jan./jun. 2016.

CAVALCANTI, Luiz Antonio Pimentel

Coefficiente de expansão térmica do biodiesel e sua relação com a composição

1 Luiz Antonio Pimentel CAVALCANTI é doutor em Engenharia Química pela UFPE, Mestre em Engenharia Química pela UFPE, graduado em Engenharia Química pela UFPE. É coordenador do curso de Biocombustíveis do IFBA – Campus Paulo Afonso. Área de pesquisa: processos químicos industriais.