

<sup>1</sup>Renato Correa Mascheti – Bolsista CNPq – renato.mascheti@gmail.com

<sup>2</sup>Antônio José de Almeida Meirelles – tomze@fea.unicamp.br

<sup>3</sup>Charles Rubber de Almeida Abreu – abreu@fea.unicamp.br

<sup>1</sup>Aluno da FEQ/UNICAMP, <sup>2</sup>Professor da FEA/UNICAMP, <sup>3</sup>Professor da FEQ/UNICAMP

Palavras-chave: biodiesel etílico – etanol - ponto de fulgor - UNIFAC

## Introdução

- Ponto de fulgor é a temperatura mínima no qual uma mistura inflamável libera vapor suficiente para que haja combustão até que as condições se modifiquem.
- Biodiesel é uma mistura de ésteres derivados de ácidos graxos e álcoois de cadeia curta



Figura 1 – Reação de transesterificação do óleo a partir de um álcool de cadeia curta.

### Objetivos:

- Criar uma ferramenta de predição do ponto de fulgor da mistura de biodiesel etílico e etanol.
- Analisar os métodos de predição das propriedades necessárias para o cálculo desse ponto.
- Obter novos parâmetros do modelo termodinâmico UNIFAC para este tipo de mistura se necessário

## Metodologia

Para se obter o ponto de fulgor de uma mistura, utiliza-se:

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}}$$

### Coefficiente de Atividade $\gamma_i$

É calculado por modelos termodinâmicos. Neste trabalho, utilizou-se UNIFAC.

### Pressão de Saturação

Para o etanol:

$$\log P_i^{sat} = A - \frac{B}{T+C} \quad \text{Equação de Antoine}$$

Para os ésteres etílicos:

$$\ln P_i^{sat} = \sum_k N_k \left( A_{1k} + \frac{B_{1k}}{T^{1.5}} - C_{1k} \ln T - D_{1k} T \right) + \left[ M_i \sum_k N_k \left( A_{2k} + \frac{B_{2k}}{T^{1.5}} - C_{2k} \ln T - D_{2k} T \right) \right] + Q \quad \text{Ceriani e Meirelles (2004)}$$

### Ponto de Fulgor de substâncias puras

$$\frac{P_{fp}^{sat}}{1 \text{ atm}} = \frac{1}{8\beta} \quad \text{Leslie e Geniesse (1927)}$$

Sendo: 
$$\beta = n_c + \left( \frac{n_H - 2n_O}{4} \right)$$

## Resultados e Discussão

Primeiramente, verificou-se os resultados de uma mistura binária de éster etílico e etanol. Nesses casos, o ponto de fulgor do éster era conhecido e não foi necessário utilizar nenhuma correlação para determiná-lo.

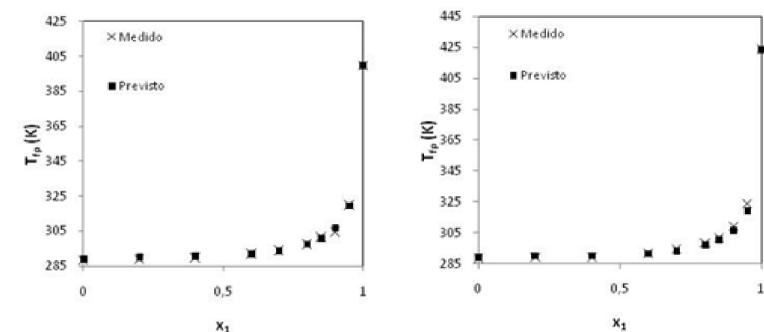


Figura 2: Mistura laurato de etila e etanol à esquerda e miristato de etila e etanol à direita.

Comparou-se os dados experimentais com o teórico, no qual se incluiu a predição do ponto de fulgor como visto na Tabela 1.

Tabela 1 – Pontos de fulgor experimentais e teóricos

|           | Ponto de fulgor (K) |   |
|-----------|---------------------|---|
|           | Teórico             | Dados experimentais (Kimura et al., 2010) |
| Caprato   | 380,5               | 330,7                                     |
| Laurato   | 402,6               | 399,6                                     |
| Miristato | 423,2               | 423,7                                     |
| Palmitato | 442,7               | 433,8                                     |
| Oleato    | 459,8               | 427,1                                     |

Não foram encontrados, na literatura, dados de ponto de fulgor de biodieseis etílicos puros o que prejudica uma comparação apropriada. Por isso, a comparação foi feita com dados de um biodiesel metílico.

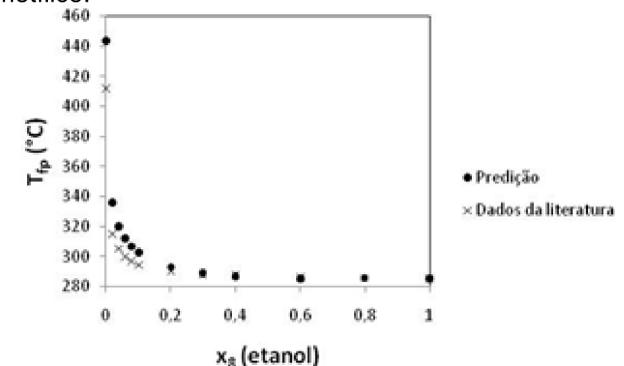


Figura 3 – Ponto de fulgor do biodiesel metílico de óleo de girassol + etanol

## Conclusão

Os métodos encontrados de predição de ponto de fulgor dos ésteres puros são ineficazes. É necessário um maior aprofundamento no estudo das propriedades dos ésteres de cadeia carbônica longa.

Não foi possível obter novos parâmetros do modelo termodinâmico. Os dados de ésteres e biodieseis etílicos ainda são muito escassos. Para comparação de resultados e validação dos resultados, seriam necessários dados experimentais de uma mistura biodiesel e etanol em diferentes composições.

Porém, segundo as comparações dos ésteres com etanol, percebe-se que o modelo termodinâmico é relativamente bom. O problema se encontra justamente no ponto de fulgor das substâncias puras.

## Referências

[1] Kimura C.Y.C.S., Carareto N.D.D., Costa M.C., Meirelles A.J.A. (2010). "Determinação e Predição de "Ésteres Etílicos e de Misturas Binárias Destes Com Etanol". XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 4649-4856.

[2] Ceriani, R., Meirelles, A.J.A (2004) "Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems", Fluid Phase Equilibria, 215, 227-236.