

¹Renato Correa Mascheti – Bolsista CNPq – renato.mascheti@gmail.com

²Antônio José de Almeida Meirelles – tomze@fea.unicamp.br

³Charles Rubber de Almeida Abreu – abreu@fea.unicamp.br

¹Aluno da FEQ/UNICAMP, ²Professor da FEA/UNICAMP, ³Professor 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 γ_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.

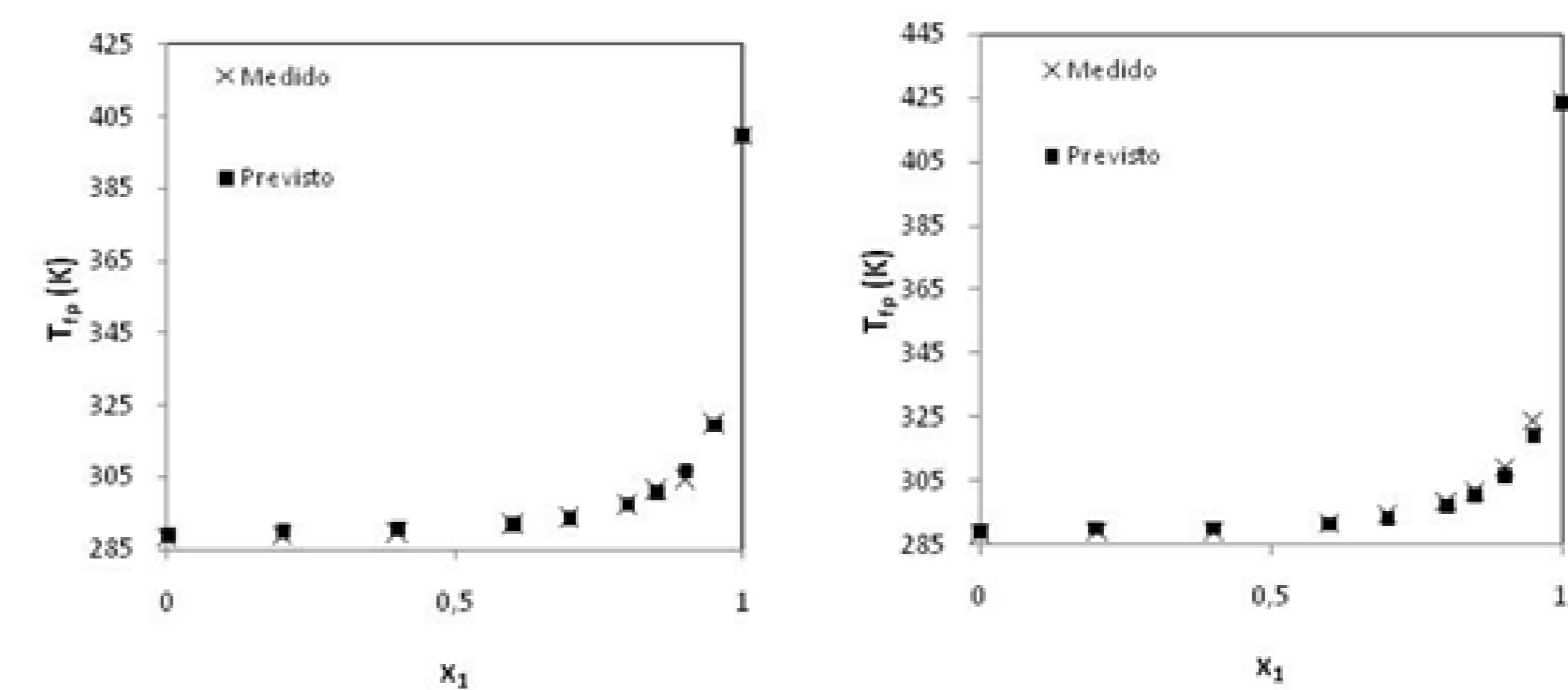


Figura 2: Mistura laurato de etila e etanol à esquerda e miristato de etila e etanol à direita.

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.

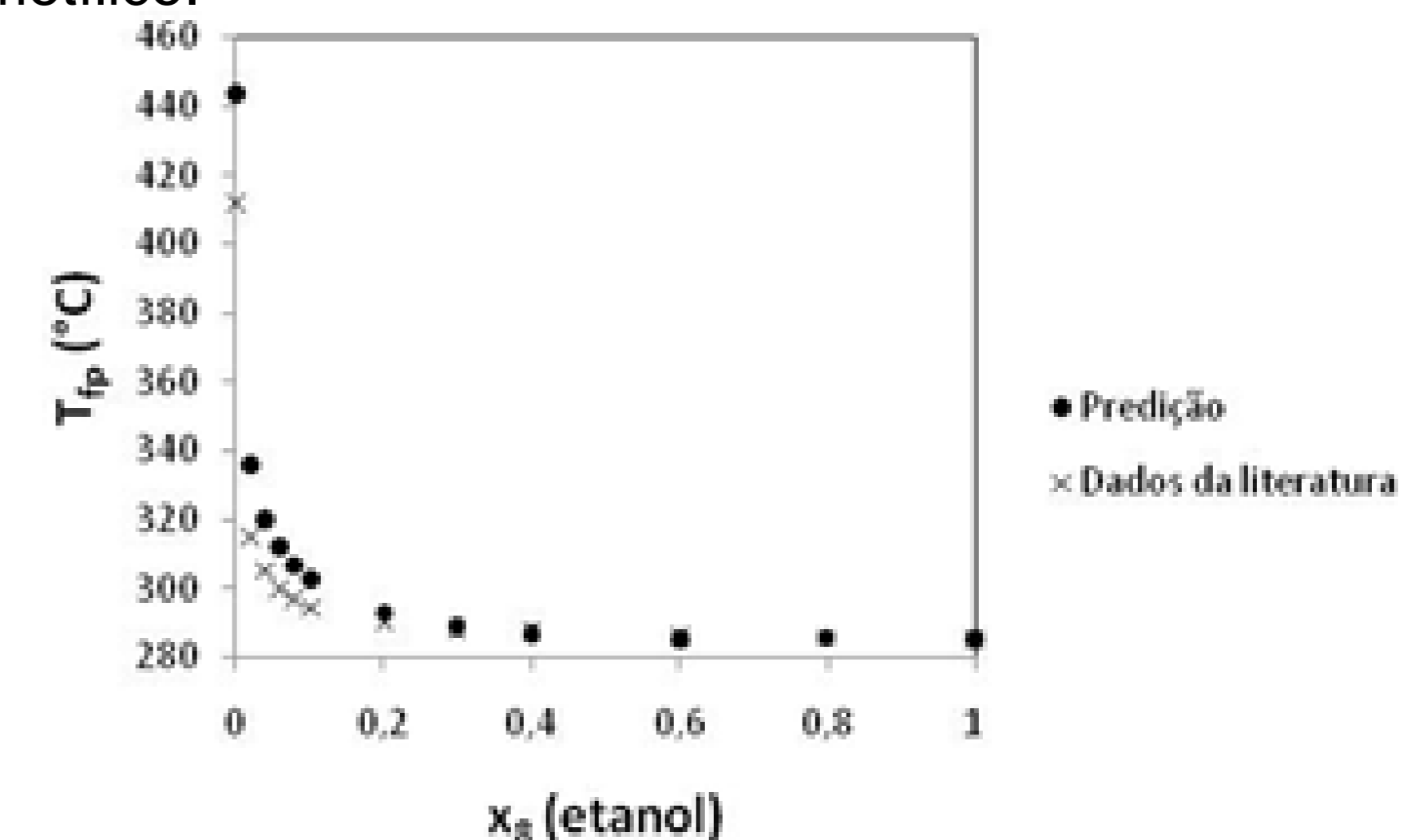


Figura 3 – Ponto de fulgor do biodiesel metílico de óleo de girassol + etanol

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.