



ISSN: 1984-3151

PREDIÇÃO DOS COEFICIENTES DE EXPANSÃO TÉRMICA DE BIODIESEIS DE DIVERSAS ORIGENS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DA REGRESSÃO LINEAR

PREDICTION OF THE THERMAL EXPANSION COEFFICIENTS OF BIODIESELS FROM SEVERAL SOURCES THROUGH THE APPLICATION OF LINEAR REGRESSION

César Augusto Canciam¹

1 Mestre em Engenharia Química. UEM. 2001. Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa – UTFPR. Ponta Grossa, PR. canciam@utfpr.edu.br

Recebido em: 07/01/2012 - Aprovado em: 30/06/2012 - Disponibilizado em: 30/07/2012

RESUMO: Quando se avalia o consumo de biocombustíveis, o conhecimento da densidade é de grande importância para corrigir o efeito da temperatura. O coeficiente de expansão térmica é uma propriedade termodinâmica que fornece uma medida da variação da densidade em resposta à variação da temperatura, mantendo a pressão constante. O presente trabalho teve por objetivo prever os coeficientes de expansão térmica dos biodieseis etílicos de mamona, soja, girassol e canudo de pito e dos biodieseis metílicos de soja, girassol, pequi, algodão, coco, mamona, dendê, sebo bovino, gordura de frango e gordura vegetal hidrogenada residual. Para tanto, realizou-se uma análise de regressão linear da densidade de cada biodiesel em função da temperatura. Os valores dos coeficientes de expansão térmica para os biodieseis estudados encontram-se entre $6,3729 \times 10^{-4}$ e $1,0410 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Em todos os casos, os coeficientes de correlação foram superiores a 0,99.

PALAVRAS-CHAVE: Dilatação. Biodiesel. Predição.

ABSTRACT: When evaluating the consumption of biofuels, the knowledge of the density is of great importance for rectify the effect of temperature. The thermal expansion coefficient is a thermodynamic property that provides a measure of the density variation in response to temperature variation, keeping the pressure constant. This study aimed to predict the thermal expansion coefficients of ethyl biodiesels from castor beans, soybeans, sunflower seeds and *Mabea fistulifera* Mart. oils and of methyl biodiesels from soybeans, sunflower seeds, souari nut, cotton, coconut, castor beans and palm oils, from beef tallow, chicken fat and hydrogenated vegetable fat residual. For this purpose, there was a linear regression analysis of the density of each biodiesel a function of temperature. These data were obtained from other works. The thermal expansion coefficients for biodiesels are between 6.3729×10^{-4} and $1.0410 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. In all the cases, the correlation coefficients were over 0.99.

KEYWORDS: Dilatation. Biodiesel. Prediction.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo. Desde janeiro de 2010, todo o diesel comercializado no país deve conter 5% de biodiesel em sua composição, segundo

a Resolução n.º 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) (CAVALCANTE, 2010).

Vários países, incluindo o Brasil, buscam a inserção do biodiesel na matriz energética. Esta intensificação do uso de biodieseis, segundo Quintella *et al.* (2009), se alicerça em um tripé composto pelo meio ambiente (melhoria das condições climáticas por redução das

emissões e da utilização do gás carbônico pela matérias-primas), pela questão social (desenvolvimento rural associado à produção de matéria-primas) e a produção de energia (independência dos fornecedores de energia).

O biodiesel é classificado como uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtida pela reação de transesterificação dos triglicerídeos presentes em óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta, catalisada por ácidos, bases ou enzimas. Esta reação de transesterificação gera como coproduto o glicerol (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Dentre os álcoois de cadeia curta, os mais utilizados na obtenção dos biodieseis são o metanol e o etanol. O metanol, em comparação com o etanol, é mais reativo, implicando em menores temperaturas e tempos de reação. Já o etanol é consideravelmente menos tóxico, renovável e produz um biodiesel com maior índice de cetano e lubricidade (COSTA NETO *et al.*, 2000; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Quanto aos óleos e gorduras, estima-se que no Brasil existam mais de 200 espécies oleaginosas com potencial para a produção de biodiesel (VALE *et al.*, 2011). Ramos *et al.* (2003) comentam da utilização de óleos de soja, milho, girassol, algodão, amendoim, colza, coco, mamona, macaúba, pinhão-manso, dendê, indaiá, buriti, pequi, babaçu, cotieira, tingui, pupunha e o azeite de oliva e das gorduras provenientes de sebo bovino e banha de suínos como matérias-primas na produção de biodieseis.

Lofrano (2008) inclui nesta lista a utilização de óleos provenientes de sementes de canola, de maracujá, de linhaça, de tomate; polpa de abacate, manteiga, óleos de peixes e de mocotó.

A composição e as propriedades dos óleos e gorduras interferem na composição e nas propriedades dos biodieseis (RAMOS *et al.*, 2003).

Dentre as propriedades, a densidade é de fundamental importância, pois a bomba injetora e os injetores são construídos para dosar volumes pré-determinados de um combustível-padrão, enquanto que o fator determinante na câmara de combustão é a relação entre as massas de ar e de combustível. Assim, mudanças na densidade do combustível produzem efeitos sobre a combustão, tais como, variações nas características das emissões, no poder calorífico e na taxa de energia equivalente (MACHADO, 2008). Cavalcante (2010) comenta que a densidade do combustível deve ser conhecida, pois afeta diretamente o desempenho do motor e a emissão de gases. Um biocombustível de alta densidade pode gerar fumaça negra e grande liberação de material particulado. Em contrapartida, um biocombustível de baixa densidade acarreta em perda de potência e dirigibilidade, além do aumento do consumo (PENTEADO, 2005).

A densidade é uma propriedade da matéria intimamente relacionada com a temperatura e a pressão. De acordo com Chung; Thiessen; Rhim (1996), a densidade é uma das mais fundamentais propriedades de um material e está intrinsecamente relacionada com outras propriedades termofísicas. Uma dessas propriedades é o coeficiente de expansão térmica (β).

O coeficiente de expansão térmica está relacionado com a resposta dos materiais à aplicação de calor (CALLISTER, 2008). É uma propriedade termodinâmica que fornece uma medida da variação da densidade em resposta a uma mudança na temperatura, sob uma condição de pressão constante (INCROPERA; DEWITT, 1998).

A Eq. 1 relaciona a densidade com a variação da temperatura e o coeficiente de expansão térmica, em que T_0 e T correspondem, respectivamente, à temperatura inicial e temperatura final; e, d_0 e d ,

respectivamente, às densidades nessas temperaturas (CANCIAM, 2005).

$$\ln\left(\frac{d_0}{d}\right) = \beta \cdot (T - T_0) \quad (1)$$

Assim, com base nos dados da densidade em função da temperatura, consegue-se determinar o coeficiente de expansão térmica (SANTOS; VIEIRA, 2010).

Segundo Canciam (2010), a Eq. 1 corresponde a uma função afim. Dessa forma, o gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ fornece uma reta, em que o coeficiente angular corresponde, numericamente, ao coeficiente de expansão térmica (β).

Santos e Vieira (2010) comentam que a partir do conhecimento do coeficiente de expansão térmica de um biodiesel é possível estimar outras propriedades físico-químicas (entre elas, a entalpia de vaporização) e, também, avaliar os impactos no sistema de medição volumétrico desse biodiesel.

Além da determinação do coeficiente de expansão térmica, dados da densidade em função da temperatura são úteis na construção de modelos termodinâmicos que possam prever diversas propriedades termodinâmicas, incluindo a própria densidade ou até mesmo o equilíbrio álcool+biodiesel+glicerol, necessário para o projeto e a otimização de reatores de transesterificação e de separadores para purificação de biodieseis (CAVALCANTE, 2010).

O objetivo desse trabalho foi prever os coeficientes de expansão térmica (β) dos biodieseis etílicos de mamona, soja, girassol e canudo de pito; e metílicos de soja, girassol, pequi, algodão, coco, mamona, dendê, sebo bovino, gordura de frango e gordura vegetal hidrogenada residual. A predição dos coeficientes de expansão térmica utilizou dados da densidade em função da temperatura, encontrados em outros trabalhos.

2 METODOLOGIA

O cálculo do coeficiente de expansão térmica (β) e do coeficiente de correlação (R^2) para a análise de regressão linear seguiu a rotina indicada pela FIG. 1.

A Eq. 2 e a Eq. 7 são adaptações do trabalho de Triola (1999) e determinam, respectivamente, o coeficiente de expansão térmica (β) e o coeficiente de correlação (R^2).

$$\beta = \left\{ \frac{n.a - b}{n.c - h} \right\} \quad (2)$$

Em que:

$$a = \left\{ \sum [(T - T_0) \ln(d_0/d)] \right\} \quad (3)$$

$$b = \left\{ \sum (T - T_0) \right\} \left\{ \sum \ln(d_0/d) \right\} \quad (4)$$

$$c = \left[\sum (T - T_0)^2 \right] \quad (5)$$

$$h = \left[\sum (T - T_0) \right]^2 \quad (6)$$

Sendo n correspondente ao número de dados amostrais emparelhados.

$$R^2 = \frac{(n.a - b)}{\left(\sqrt{(n.c - h)} \right) \left(\sqrt{(n.e - f)} \right)} \quad (7)$$

Em que:

$$e = \sum [\ln(d_0/d)]^2 \quad (8)$$

$$f = \left[\sum \ln(d_0/d) \right]^2 \quad (9)$$

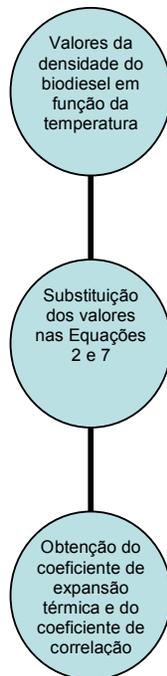


Figura 1 - Rotina de cálculo para a obtenção do coeficiente de expansão térmica e do coeficiente de correlação

A TAB. 1 indica os dados da densidade do biodiesel metílico de algodão em função da temperatura. Estes dados foram adaptados do trabalho de Cavalcante (2010).

A TAB. 2 contém os dados da densidade do biodiesel metílico de coco em função da temperatura.

Os dados da densidade do biodiesel metílico de dendê em função da temperatura constam na TAB. 3, enquanto que na TAB. 4 encontram-se os mesmos dados em relação à gordura de frango.

As tabelas 5 e 6 registram os mesmos dados em relação à mamona e ao sebo bovino, respectivamente.

A TAB. 7 indica os dados da densidade do biodiesel metílico de soja em função da temperatura.

Tabela 1

Densidade do biodiesel metílico de algodão em função da temperatura

Temperatura (°C)	Densidade (kg.m ⁻³)
15,00	890,52
20,01	886,86
25,02	883,20
30,00	879,55
35,01	875,89
40,00	872,25
45,00	868,59
50,01	864,94
55,00	861,29
60,01	857,63
65,00	853,98
70,00	850,33
75,01	846,67
80,01	843,00
85,02	839,34
89,98	835,70

Fonte – CAVALCANTE, 2010, p. 24.

Tabela 2

Densidade do biodiesel metílico de coco em função da temperatura

Temperatura (°C)	Densidade (kg.m ⁻³)
15,00	881,65
20,02	877,77
25,02	873,90
30,01	870,04
35,01	866,18
40,00	862,32
45,01	858,46
50,01	854,59
55,02	850,73
60,00	846,87
65,01	843,01
70,02	839,14
75,01	835,28
80,03	831,39
85,02	827,51
89,99	823,64

Fonte – CAVALCANTE, 2010, p. 24.

Tabela 3

Densidade do biodiesel metílico de dendê em função da temperatura

Temperatura (°C)	Densidade (kg.m ⁻³)
15,02	877,35
20,01	873,67
25,01	870,00
30,02	866,34
35,02	862,68
40,00	859,04
45,01	855,38
50,00	851,73
55,01	848,09
60,01	844,43
65,01	840,78
70,01	837,13
75,00	833,49
80,01	829,83
85,00	826,18
89,99	822,53

Fonte – CAVALCANTE, 2010, p. 25.

Tabela 5

Densidade do biodiesel metílico de mamona em função da temperatura

Temperatura (°C)	Densidade (kg.m ⁻³)
15,01	924,94
20,00	921,32
25,00	917,68
29,99	914,04
35,02	910,37
40,02	906,71
45,00	903,04
50,00	899,36
55,00	895,67
60,00	891,97
65,00	888,26
70,00	884,55
75,02	880,82
80,01	877,10
85,01	873,37
89,99	869,66

Fonte – CAVALCANTE, 2010, p. 26.

Tabela 4

Densidade do biodiesel metílico de gordura de frango em função da temperatura

Temperatura (°C)	Densidade (kg.m ⁻³)
15,01	880,18
20,01	876,53
25,02	872,87
30,01	868,00
35,01	864,34
40,01	860,70
45,01	857,05
50,01	853,41
55	849,77
60,01	846,12
65	842,47
70,01	838,82
75,02	835,17
80	831,53
85	829,09
89,98	825,45

Fonte – CAVALCANTE, 2010, p. 25.

Tabela 6

Densidade do biodiesel metílico de sebo bovino em função da temperatura

Temperatura (°C)	Densidade (kg.m ⁻³)
15,00	873,92
20,00	870,24
25,01	866,58
30,02	862,91
35,01	859,26
40,00	855,62
45,00	851,98
50,01	848,32
55,02	844,68
60,00	841,05
65,01	837,40
70,01	833,75
75,00	830,11
80,00	826,46
85,00	822,81
90,00	819,15

Fonte – CAVALCANTE, 2010, p. 26.

Tabela 7

Densidade do biodiesel metílico de soja em função da temperatura

Temperatura (°C)	Densidade (kg.m ⁻³)
14,99	880,59
20,01	876,91
25,00	873,27
30,03	869,60
35,00	865,97
40,01	862,33
45,01	858,69
50,01	855,05
55,01	851,41
60,00	847,78
65,01	844,15
70,00	840,52
75,00	836,88
80,01	833,24
85,01	829,60
89,98	825,98

Fonte – CAVALCANTE, 2010, p. 27.

Chialastri *et al.* (2011) avaliaram a densidade do biodiesel metílico de pequi entre 10 e 50°C e encontraram uma correlação linear entre a densidade (d) e a temperatura (T), dada pela Eq. 10.

$$d = 887,1 - 0,7277.T \quad (10)$$

Nessa equação, a unidade para a densidade é kg.m⁻³ e, para a temperatura, a unidade é °C.

Com base na Eq. 10, foi calculada a densidade do biodiesel metílico de pequi para as temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50°C. Esses resultados encontram-se indicados na TAB. 8.

Tabela 8

Densidade do biodiesel metílico de pequi em função da temperatura

Temperatura (°C)	Densidade (kg.m ⁻³)
10	879,82
15	876,19
20	872,55
25	868,91
30	865,27
35	861,63
40	857,99
45	854,35
50	850,72

Tabile *et al.* (2007), estudando biodieseis metílico e etílico de girassol submetidos às temperaturas, que vão de 10 a 70°C, determinaram as superfícies de resposta de segunda ordem ajustadas à densidade de cada um dos biodieseis em função da temperatura (T) e da proporção de mistura de biodiesel no diesel (P). As expressões encontradas neste estudo correspondem à Eq. 11 e à Eq. 13.

$$d = 849 - 0,759.T + 0,426.P + A \quad (11)$$

Em que:

$$A = 0,0015.T^2 - 0,0006.T.P - 0,0002.P^2 \quad (12)$$

$$d = 850 - 0,858.T + 0,378.P + B \quad (13)$$

Em que:

$$B = 0,0028.T^2 - 0,0006.T.P - 0,0002.P^2 \quad (14)$$

A Eq. 11 refere-se ao biodiesel metílico de girassol, enquanto que a Eq. 13, ao biodiesel etílico de girassol.

Considerando que a proporção de mistura biodiesel no diesel, em ambos os casos, seja de 100%, ou seja, 0% de diesel, a Eq. 11 e a Eq. 12 podem ser reescritas, respectivamente, na forma de:

$$d = 889,60 - 0,819.T + 0,0015.T^2 \quad (15)$$

$$d = 889,80 - 0,918.T + 0,0028.T^2 \quad (16)$$

A Eq. 15 refere-se à densidade do biodiesel metílico de girassol em função da temperatura, enquanto que a Eq. 16, à densidade do biodiesel etílico de girassol em função da temperatura.

A unidade da densidade na Eq. 15 e na Eq. 16 é g.L⁻¹ e da temperatura é °C.

Com base na Eq. 15, foi calculada a densidade do biodiesel metílico de girassol para as temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 e 70°C.

Os resultados estão indicados na TAB. 9, já convertidos em kg.m^{-3} .

As densidades do biodiesel etílico de girassol para as temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 e 70°C estão indicadas na TAB. 10 e correspondem aos resultados obtidos através da Eq. 16 e convertidos em kg.m^{-3} .

Tabela 9

Densidade do biodiesel metílico de girassol em função da temperatura

Temperatura (°C)	Densidade (kg.m^{-3})
10	881,56
15	877,65
20	873,82
25	870,06
30	866,38
35	862,77
40	859,24
45	855,78
50	852,40
55	849,09
60	845,86
65	842,70
70	839,62

Tabela 10

Densidade do biodiesel etílico de girassol em função da temperatura

Temperatura (°C)	Densidade (kg.m^{-3})
10	880,90
15	876,67
20	872,56
25	868,60
30	864,78
35	861,10
40	857,56
45	854,16
50	850,90
55	847,78
60	844,80
65	841,96
70	839,26

Pereira (2007) determinou experimentalmente a densidade do biodiesel etílico de sementes de canudo de pito (*Mabea fistulifera* Mart.) em função da temperatura. A TAB. 11 relaciona estes valores da densidade em função da temperatura, na unidade de kg.m^{-3} .

Tabela 11

Densidade do biodiesel etílico de canudo de pito em função da temperatura

Temperatura (°C)	Densidade (kg.m^{-3})
15	901,0
20	892,8
40	885,0

Fonte – PEREIRA, 2007, p. 63.

Cavalcante (2010) determinou experimentalmente a densidade do biodiesel etílico de soja em função da temperatura.

A TAB. 12 relaciona os valores da densidade do biodiesel etílico de soja em função da temperatura.

Tabela 12

Densidade do biodiesel etílico de soja em função da temperatura

Temperatura (°C)	Densidade (kg.m^{-3})
15,01	880,51
20,00	876,84
25,01	873,20
30,00	869,56
35,01	865,91
40,00	862,27
45,01	858,64
50,00	855,00
55,01	851,36
60,03	847,71
65,01	844,09
70,01	840,45
75,01	836,83
79,99	833,19
85,01	829,55
89,99	825,92

Fonte – CAVALCANTE, 2010, p. 27.

Torres *et al.* (2008), estudando biodieseis metílicos (filtrado e destilado) de gordura vegetal hidrogenada residual submetidos à temperaturas que vão de 10 a 70°C, determinaram as superfícies de resposta de segunda ordem ajustada à densidade (em kg.m^{-3}) de cada um desses biodieseis em função da temperatura (T em °C) e da proporção de mistura de biodiesel no diesel (P). As expressões encontradas neste estudo correspondem à Eq. 17 e à Eq. 18.

$$d = 851 - 0,877.T + 0,433.P + C \quad (17)$$

$$d = 850 - 0,738.T + 0,190.P + D \quad (18)$$

Em que:

$$C = 0,0027.T^2 - 0,001.T.P + 0,0017.P^2 \quad (19)$$

$$D = 0,0012.T^2 - 0,0005.T.P + 0,0011.P^2 \quad (20)$$

Considerando que a proporção de mistura biodiesel no diesel (P), em ambos os casos, seja de 100%, a Eq. 19 e a Eq. 20 podem ser reescritas, respectivamente, na forma de:

$$d = 911,30 - 0,977.T + 0,0027.T^2 \quad (21)$$

$$d = 880,00 - 0,788.T + 0,0012.T^2 \quad (22)$$

A Eq. 21 refere-se à densidade do biodiesel metílico filtrado de gordura vegetal hidrogenada residual, enquanto que a Eq. 22, à densidade do biodiesel metílico destilado de gordura vegetal hidrogenada residual, ambas em função da temperatura.

Com base na Eq. 21 e na Eq. 22, foram calculadas as densidades do biodiesel metílico filtrado de gordura vegetal hidrogenada residual (Eq. 21) e do biodiesel metílico destilado de gordura vegetal hidrogenada residual (Eq. 22) para as temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 e 70°C. Os resultados, já convertidos em kg.m^{-3} , estão indicados na TAB. 13 e na TAB. 14.

Tabela 13

Densidade do biodiesel metílico filtrado de gordura vegetal hidrogenada residual em função da temperatura

Temperatura (°C)	Densidade (kg.m^{-3})
10	901,80
15	897,25
20	892,84
25	888,56
30	884,42
35	880,41
40	876,54
45	872,80
50	869,20
55	865,73
60	862,40
65	859,20
70	856,14

Tabela 14

Densidade do biodiesel metílico destilado de gordura vegetal hidrogenada residual em função da temperatura

Temperatura (°C)	Densidade (kg.m^{-3})
10	872,24
15	868,45
20	864,72
25	861,05
30	857,44
35	853,89
40	850,40
45	846,97
50	843,60
55	840,29
60	837,04
65	833,85
70	830,72

Oliveira *et al.* (2008) determinaram a densidade do biodiesel etílico destilado de mamona entre 10 e 70°C. Os dados deste trabalho são indicados na TAB. 15.

A TAB. 16 relaciona as temperaturas iniciais (T_0) e densidades iniciais (d_0) para os biodieseis etílicos,

enquanto que a TAB. 17 relaciona para os biodieseis metílicos. Estes valores foram usados nos cálculos dos coeficientes de expansão térmica (Eq. 2) e dos coeficientes de correlação (Eq. 7).

Tabela 15

Densidade do biodiesel etílico destilado de mamona em função da temperatura

Temperatura (°C)	Densidade (kg.m ⁻³)
10	923
15	921
20	918
25	915
30	912
35	908
40	903
45	899
50	893
55	887
60	881
65	874
70	867

Fonte – OLIVEIRA *et al.*, 2008, p. 4.

Tabela 16

Temperaturas e densidades iniciais para os biodieseis etílicos

Biodiesel	T ₀ (°C)	d ₀ (kg.m ⁻³)
Soja	15,01	880,51
Girassol	10	880,90
Destilado de mamona	10	923
Canudo de pito	15	901

Tabela 17

Temperaturas e densidades iniciais para os biodieseis metílicos

Biodiesel	T ₀ (°C)	d ₀ (kg.m ⁻³)
Algodão	15	890,52
Coco	15	881,65
Dendê	15,02	877,35
Gordura de frango	15,01	880,18
Mamona	15,01	924,94
Sebo bovino	15	873,92
Soja	14,99	880,59
Girassol	10	881,56
Pequi	10	879,82
Filtrado de gordura vegetal hidrogenada residual	10	901,80
Destilado de gordura vegetal hidrogenada residual	10	872,24

A FIG. 2 ilustra o gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para os biodieseis metílicos de soja, girassol e pequi.

A FIG. 3 ilustra o gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para os biodieseis metílicos de algodão, coco, dendê e mamona.

A FIG. 4 ilustra o gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para os biodieseis metílicos de gordura de frango, sebo bovino, filtrado de gordura vegetal hidrogenada residual e destilado de gordura vegetal hidrogenada residual.

A FIG. 5 ilustra o gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para os biodieseis etílicos de soja e girassol.

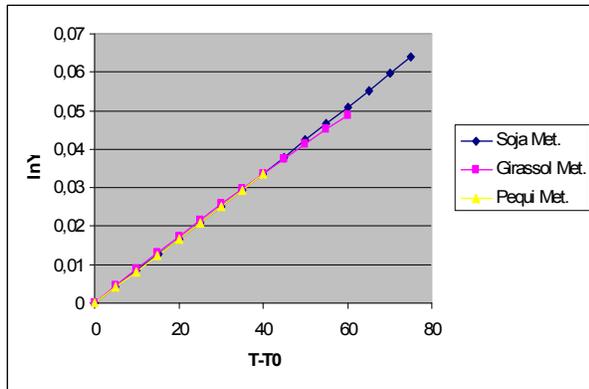


Figura 2 – Gráfico $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para os biodiesel metílicos de soja, girassol e pequi

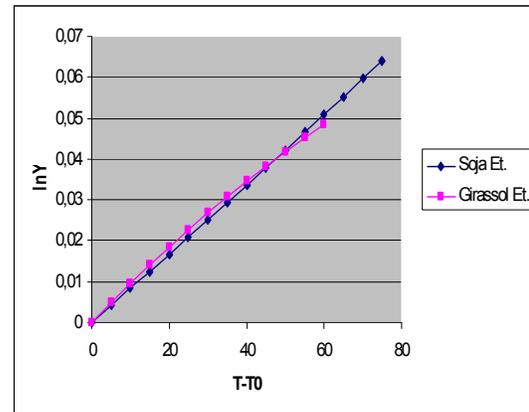


Figura 5 – Gráfico $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para os biodiesel etílicos de soja e girassol

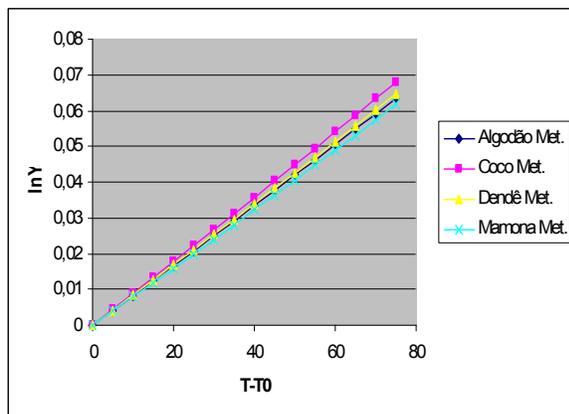


Figura 3 – Gráfico $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para os biodiesel metílicos de algodão, coco, dendê e mamona

A FIG. 6 ilustra o gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para os biodiesel etílicos de canudo de pito e destilado de mamona.

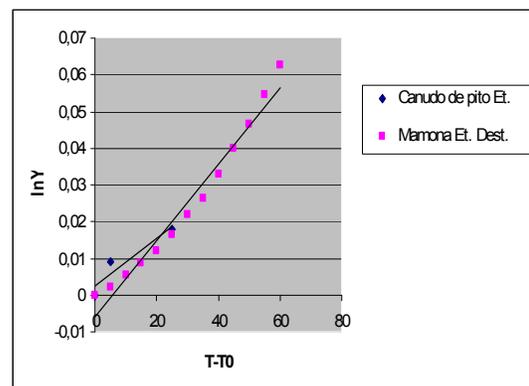


Figura 6 – Gráfico $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para os biodiesel etílicos de canudo de pito e destilado de mamona

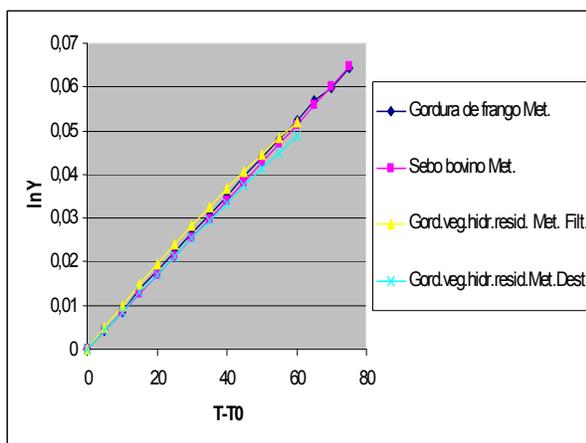


Figura 4 – Gráfico $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para os biodiesel metílicos de gordura de frango, sebo bovino, filtrado de gordura vegetal hidrogenada residual e destilado de gordura vegetal hidrogenada residual

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 18 relaciona os valores encontrados para o coeficiente de expansão térmica (β) através da Eq. 2 e para o coeficiente de correlação (R^2) através da Eq. 7.

De acordo com Triola (1999) e Toledo e Ovalle (1985), o coeficiente de correlação mede o grau de relacionamento linear entre os valores emparelhados

das variáveis dependente e independente em uma amostra, avaliando assim, a qualidade do ajuste. Ou seja, quanto mais próximo for da unidade, melhor é a qualidade do ajuste da função aos pontos do diagrama de dispersão.

Pode-se observar na Tabela 18 que a maioria dos coeficientes de correlação está próxima da unidade, com exceção ao coeficiente de correlação para o biodiesel etílico de canudo de pito.

Callegari-Jaques (2003), citado por Lira (2004), comenta que, para valores do coeficiente de correlação (R^2) maiores ou iguais a 0,90 e menores que 1,0, a correlação linear é classificada como muito forte. Dessa forma, para todos os biodieseis indicados na Tabela 18, a correlação linear é classificada como muito forte.

Os valores do coeficiente de expansão térmica (β) estão relacionados com a energia de ligação química entre as partículas. Santos e Vieira (2010) comentam que, entre o coeficiente de expansão térmica e a energia de ligação química, existe uma boa correlação, de maneira que materiais em que as ligações químicas são fortes apresentam baixos coeficientes de expansão térmica.

Na obtenção de biodieseis, a reação de transesterificação não modifica o tamanho das cadeias dos ácidos graxos provenientes de óleos e gorduras, dando origem a uma mistura de monoalquíésteres de cadeia longa. As interações inter e intramoleculares neste tipo de mistura são do tipo forças de Van der Waals (IHA, 2010).

As forças de Van der Waals são consideradas forças intermoleculares fracas. As forças de Van der Waals também são chamadas de interações dipolo instantâneo-dipolo induzido, ou forças dipolo induzido-dipolo induzido, ou ainda, forças de dispersão de London (BROWN; HOLME, 2009).

De acordo com Teixeira, Coutinho e Gomes (2001), as forças de Van der Waals são originadas a partir da rápida flutuação da densidade eletrônica de cada átomo, que induz a formação de um momento elétrico entre os átomos vizinhos, fazendo com que estes se atraiam.

Tabela 18

Valores obtidos para o coeficiente de expansão térmica e para o coeficiente de correlação

Biodiesel	β ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	R^2
Metílico de algodão	$8,4705 \times 10^{-4}$	0,9999
Metílico de coco	$9,0689 \times 10^{-4}$	0,9999
Metílico de dendê	$8,5990 \times 10^{-4}$	0,9999
Metílico de gordura de frango	$8,6098 \times 10^{-4}$	0,9997
Metílico de mamona	$8,2213 \times 10^{-4}$	0,9999
Metílico de sebo bovino	$8,6218 \times 10^{-4}$	0,9999
Metílico de soja	$8,5321 \times 10^{-4}$	0,9999
Metílico de girassol	$8,1274 \times 10^{-4}$	0,9996
Metílico de pequi	$8,4107 \times 10^{-4}$	0,9999
Metílico filtrado de gordura vegetal hidrogenada residual	$8,6665 \times 10^{-4}$	0,9997
Metílico destilado de gordura vegetal hidrogenada residual	$8,1313 \times 10^{-4}$	0,9998
Etílico de soja	$8,5303 \times 10^{-4}$	0,9999
Etílico de girassol	$8,0774 \times 10^{-4}$	0,9982
Etílico destilado de mamona	$1,0410 \times 10^{-3}$	0,9849
Etílico de canudo de pito	$6,3729 \times 10^{-4}$	0,9410

Uma molécula apolar possui uma nuvem de elétrons em contínuo movimento. Se durante uma pequena fração de segundo essa nuvem eletrônica estiver um pouco mais deslocada para um dos extremos da molécula, pode-se assim dizer que foi criado um dipolo instantâneo, isto é, por um instante apareceram dois polos na molécula. A extremidade positiva desse dipolo atrai os elétrons da molécula vizinha, na qual, por sua vez, também aparece um dipolo (dipolo induzido), ou seja, provocado pela primeira molécula. Esses dois dipolos (instantâneo e induzido) se atraem (de maneira fraca) por uma pequena fração de segundo. Assim ocorrem as forças de Van de Waals (BROWN; HOLME, 2009).

Nos óleos vegetais, que correspondem a uma mistura de triglicerídeos (ésteres formados por ácidos graxos e glicerol), também ocorrem as forças de Van der Waals (CANCIAM, 2010a).

A Tabela 19 relaciona os coeficientes de expansão térmica de alguns óleos vegetais.

Tabela 19

Coeficientes de expansão térmica de alguns óleos vegetais

ESPÉCIE	β ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	REFERÊNCIAS
Oliva	$7,20 \times 10^{-4}$	YOUNG; FREEDMAN, 2008
Algodão	$7,4355 \times 10^{-4}$	CANCIAM, 2005
Soja	$7,4676 \times 10^{-4}$	CANCIAM, 2008
Gergelim	$7,46 \times 10^{-4}$	CANCIAM, 2010
Milho	$7,4216 \times 10^{-4}$	CANCIAM, 2010a
Mamona (cultivar BRS-149 Nordestina)	$5,2745 \times 10^{-4}$	CANCIAM, 2011
Mamona (cultivar BRS-188 Paraguaçu)	$5,2705 \times 10^{-4}$	CANCIAM, 2011

Comparando a TAB. 18 com a TAB. 19, pode-se observar que, com exceção do biodiesel etílico de canudo de pito, todos os demais biodieseis apresentam maiores coeficientes de expansão térmica em relação aos óleos vegetais de oliva, algodão, soja, gergelim e milho. Isto se deve provavelmente à substituição dos grupos alcóxidos nos óleos e gorduras por monoálcoois de cadeia curta, durante a reação de transesterificação (RINALDI *et al.*, 2007).

O óleo de mamona é um óleo vegetal que se diferencia dos demais óleos vegetais pela grande quantidade de grupos hidroxila encontrados no ácido ricinoleico (componente de maior concentração no óleo de mamona). Os grupos hidroxila conferem ao triglicerídeo do ácido ricinoleico certa estabilidade em uma larga faixa de temperaturas, decorrente da formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas. As ligações de hidrogênio são ligações intermoleculares mais fortes, quando comparadas às forças de Van der Waals. Em virtude disso, o coeficiente de expansão térmica do óleo de mamona é menor em relação aos demais óleos vegetais (CANCIAM, 2011).

Souto e Duarte (2006) comentam que existe grande perda das forças de Van der Waals quando ocorre a redução dos pontos de contato intermoleculares.

A reação de transesterificação leva à formação de ésteres de cadeias carbônicas menores e mais simples, quando comparadas aos triglicerídeos (presentes nos óleos e gorduras) (SILVA FILHO, 2010; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Dessa forma, se as cadeias carbônicas nos biodieseis são menores e mais simples quando comparadas às existentes nos óleos e gorduras, existe uma redução dos pontos de contato intermoleculares, o que deve acarretar em uma perda das forças de Van de Waals e por isso, o coeficiente de expansão térmica dos biodieseis são maiores em relação aos óleos vegetais.

Comparando os coeficientes de expansão térmica na TAB. 18, pode-se observar que o biodiesel etílico destilado de mamona apresenta maior coeficiente de expansão térmica em relação aos demais. A explicação para este fato pode estar associada à composição deste biodiesel.

Segundo Costa (1986) e Canakci e Van Gerpen (2001), citados por Silva Filho (2010), os ácidos graxos caracterizam os triglicerídeos, estando as propriedades destes ésteres diretamente ligadas à espécie de ácidos graxos componentes.

Neste sentido, Pereira (2007) comenta que o óleo de mamona (um dos reagentes na produção do biodiesel de mamona) apresenta de 85 a 90% éster do ácido graxo ricinoleico. Esse ácido graxo apresenta em sua estrutura um grupo hidroxila. A presença desse grupo confere ao óleo de mamona e ao seu biodiesel uma maior densidade e viscosidade (SUAREZ *et al.*, 2009).

Analisando a TAB. 1 em relação às tabelas 2,3, 4 e 6, com relação ao biodiesel metílico de algodão, este apresenta maiores densidades, no mesmo intervalo de temperatura, em relação aos biodieseis metílicos de coco, dendê, gordura de frango e sebo bovino.

Na TAB. 18, observa-se que o coeficiente de expansão térmica do biodiesel metílico de algodão é menor que os coeficientes de expansão térmica dos biodieseis metílicos de coco, dendê, gordura de frango e sebo bovino.

Dessa forma, sugere-se que quanto maiores as densidades dos biodieseis metílicos (no mesmo intervalo de temperatura), menor é o coeficiente de expansão térmica.

Essa observação também foi verificada quando se avalia o biodiesel metílico de mamona (TAB. 5) em relação aos biodieseis metílicos de algodão (TAB. 1), coco (TAB. 2), dendê (TAB. 3), gordura de frango (TAB. 4), sebo bovino (TAB. 6), soja (TAB. 7), pequi (TAB. 8) e filtrado de gordura vegetal hidrogenada

(TAB. 13). As exceções para essa observação correspondem aos biodieseis metílicos de girassol (TAB. 9) e ao destilado de gordura vegetal hidrogenada (TAB. 14).

Comparando as densidades (para o mesmo intervalo de temperatura) do biodiesel etílico destilado de mamona (TAB. 15) em relação às densidades dos biodieseis etílicos de girassol (TAB. 10), de canudo de pito (TAB. 11) e de soja (TAB. 12), observa-se que as densidades do biodiesel etílico destilado de mamona são maiores.

Em relação aos coeficientes de expansão térmica (TAB. 18), observa-se que o coeficiente de expansão térmica do biodiesel etílico destilado de mamona é maior que os demais biodieseis etílicos.

Assim, sugere-se que para biodieseis etílicos, que quanto maiores as densidades dos biodieseis etílicos (no mesmo intervalo de temperatura), maior é o coeficiente de expansão térmica.

Recomenda-se que o comportamento do coeficiente de expansão térmica em relação ao tipo de biodiesel (metílico ou etílico) seja estudado mais profundamente.

Santos e Vieira (2010) determinaram o coeficiente de expansão térmica do biodiesel entre 10 e 50°C. Esses autores mediram as densidades de 50 amostras de biodieseis metílicos e etílicos provenientes de diversas origens em função da temperatura e encontraram para o coeficiente de expansão térmica um valor correspondente a $8,49 \times 10^{-4} \text{C}^{-1}$, com um coeficiente de correlação igual a 0,9978.

Considerando a média aritmética dos valores indicados na TAB. 18 ($8,46 \times 10^{-4} \text{C}^{-1}$), este valor está próximo ao valor encontrado por Santos e Vieira (2010).

Estes autores avaliaram o impacto da dilatação térmica sobre o sistema de medição volumétrico do biodiesel. Um aumento de 10°C provoca um aumento

no volume de biodiesel da ordem de 8,5 litros para cada 1000 litros desse biocombustível.

Assim, a TAB. 20 relaciona a ordem de aumento de volume para uma variação de temperatura de 10°C, considerando um volume de 1000 litros para cada biodiesel.

Tabela 20

Ordem de aumento do volume

Biodiesel	Ordem de aumento (litros)
Metílico de algodão	8,47
Metílico de coco	9,07
Metílico de dendê	8,60
Metílico de gordura de frango	8,61
Metílico de mamona	8,22
Metílico de sebo bovino	8,62
Metílico de soja	8,53
Metílico de girassol	8,13
Metílico de pequi	8,41
Metílico filtrado de gordura vegetal hidrogenada residual	8,67
Metílico destilado de gordura vegetal hidrogenada residual	8,13
Etílico de soja	8,53
Etílico de girassol	8,08
Etílico destilado de mamona	10,41
Etílico de canudo de pito	6,37

Na Tabela 20, observa-se que o biodiesel etílico destilado de mamona apresenta a maior ordem de aumento do volume devido à dilatação térmica (10,41 litros). Enquanto que o biodiesel etílico de canudo de

pito apresenta a menor ordem de aumento no volume (6,37 litros). Os demais biodieseis encontram-se entre 8,08 e 9,07 litros para a ordem de aumento do volume devido à dilatação térmica.

No Brasil, adota-se a temperatura de referência de 20°C, justamente para contornar a forte influência da temperatura no volume de biodieseis, e assim, poder viabilizar e valorizar o comércio destes produtos (SANTOS; VIEIRA, 2010).

3 CONCLUSÃO

O coeficiente de expansão térmica (β) para os biodieseis analisados variou de $6,3729 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (biodiesel etílico de canudo de pito) a $1,0410 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (biodiesel etílico destilado de mamona).

Em todos os casos, o coeficiente de correlação (R^2) foi superior a 0,99, classificando todas as correlações lineares como muito fortes.

Os coeficientes de expansão térmica dos biodieseis estudados são maiores que os coeficientes de expansão térmica dos óleos vegetais de oliva, algodão, soja, gergelim, milho e mamona.

Em comparação ao valor do coeficiente de expansão térmica para o biodiesel estudado no trabalho de Santos e Vieira (2010), a média aritmética dos coeficientes de expansão térmica dos biodieseis estudados encontra-se muito próxima a este valor.

Observou-se, com algumas exceções, que quanto maior a densidade dos biodieseis metílicos, menor é o coeficiente de expansão térmica para este biodiesel. Enquanto que para biodieseis etílicos, quanto maior a densidade do biodiesel etílico, maior é o coeficiente de expansão térmica para este biodiesel. Sugere-se que o comportamento do coeficiente de expansão térmica em função do tipo de biodiesel (metílico ou etílico) seja mais estudado e discutido.

Sobre os impactos da dilatação térmica no sistema de medição volumétrico, a ordem de aumento no volume dos biodieseis estudados variou de 6,37 (biodiesel

etílico de canudo de pito) a 10,41 litros (biodiesel etílico destilado de mamona), considerando uma variação de 10°C para cada 1000 litros de biocombustível.

REFERÊNCIAS

BROWN, L. S.; HOLME, T. A. *Química Geral Aplicada à Engenharia*. São Paulo: Editora Cengage Learning, 2009. 653 p. ISBN: 978-85-221-0688-2.

CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução*. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2008. 590 p. ISBN: 978-85-216-1595-8.

CANCIAM, C. A. Predição do coeficiente de expansão térmica do óleo de algodão. *Revista Publicatio – Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias*. Ponta Grossa, UEPG, 2005. 5 p.

CANCIAM, C. A. Predição do coeficiente de expansão térmica do óleo de soja (*Glicine max*). *Revista Tecnológica*. Maringá, UEM, 2008. 7 p.

CANCIAM, C. A. Predição do coeficiente de expansão térmica do óleo de gergelim (*Sesamum indicum* L.) através da aplicação de regressão linear. *Revista e-xacta*. Belo Horizonte, Uni-BH, 2010. 8 p.

CANCIAM, C. A. Predição do coeficiente de expansão térmica do óleo de milho. *Revista CIATEC*. Passo Fundo, UPF, 2010a. 7 p.

CANCIAM, C. A. Predição do coeficiente de expansão térmica e da energia de ativação do óleo bruto de mamona através da aplicação da análise de regressão linear. *Revista e-xacta*. Belo Horizonte, Uni-BH, 2011. 12 p.

CAVALCANTE, R. M. Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas. 80 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

CHIALASTRI, R. A.; FERNANDES, D. M.; PORTELA, F. M.; SERQUEIRA, D. S.; SILVA, T. A. R.; SANTOS, D. Q.; VIEIRA, D. F.; HERNANDEZ-TERRONEZ, M. G. Estudo do comportamento da massa específica em função da temperatura para o biodiesel metílico de pequi. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 34^a, São Paulo. Anais. SBQ, 2011.

CHUNG, S. K.; THIESSEN, D. B. RHIM, D. B. A non contact measurement technique for the density and

the thermal expansion coefficient of solid and liquid material. *Review of Scientific Instruments*. New York, 1996. 7. p.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Revista Química Nova*. São Paulo, SBQ, 2000. 7 p.

IHA, O. K. Produção e análises de bio-óleo e biodiesel utilizando oleaginosas que possam contribuir para o aumento da matriz energética renovável brasileira. 65 p. Dissertação (Mestrado em Química), UnB, Brasília, 2010.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*. Rio de Janeiro: LTC Editora LTDA, 1998. 494 p. ISBN: 85-216-1146-3.

LIRA, S. A. Análise de correlação: abordagem teórica e de construção dos coeficientes com aplicação. 196 p. Dissertação (Mestrado em Ciências), UFPR, Curitiba, 2004.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Revista Química Nova*. São Paulo, SBQ, 2009. 13 p.

LOFRANO, R. C. Z. Uma revisão sobre biodiesel. *Revista Pensamento Plural*. São João da Boa Vista, UNIFAE, 2008. 7 p.

MACHADO, P. R. M. Ésteres combustíveis em motor de ciclo diesel sob condições de pré-aquecimento e variação no avanço de injeção. 163 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola), UFSM, Santa Maria, 2008.

OLIVEIRA, M. C. J.; LOPES, A.; ZANOTTO, R. P. C.; DABDOUB, M. J.; CAMARA, F. T.; TORRES, L. S.; REIS, G. N. Densidade de biodiesel de mamona em função da proporção de mistura e da temperatura. In: Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 5^o, Varginha. Anais. UFLA, 2008.

- PENTEADO, M. C. P. S. Identificação dos gargalos e estabelecimento de um plano de ação para o sucesso do programa brasileiro do biodiesel. 159 p. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Engenharia Automotiva), USP, São Paulo, 2005.
- PEREIRA, F. E. A. Biodiesel produzido a partir do óleo de sementes de *Mabea fistulifera* Mart. 87 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), UFV, Viçosa, 2007.
- QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; COSTA NETO, P. R.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Revista Química Nova*. São Paulo, SBQ, 2009. 16 p.
- RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômico e sócio-ambiental para o Brasil. *Revista Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento*. Brasília, 2003. 10 p.
- RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de emperimento para laboratório de química geral. *Revista Química Nova*. São Paulo, SBQ, 2007. 7 p.
- SANTOS, D. Q.; VIEIRA, D. F. Determinação de coeficiente de expansão térmica do biodiesel e seus impactos no sistema de medição volumétrico. *Revista Eclética Química*. São Paulo, 2010. 5 p.
- SILVA FILHO, J. B. Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR) em reator químico de baixo custo. 73 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), UTFPR, Curitiba, 2010.
- SOUTO, C. R. O.; DUARTE, H. C. *Química da vida*. Natal: Editora EDUFRN, 2006. 372 p. ISBN: 978-85-7273-332-8.
- SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M.B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Revista Química Nova*. São Paulo, SBQ, 2009. 8 p.
- TABILE, R. A.; LOPES, A.; DABDOUB, M. J.; CAMARA, F. T.; BATISTA, A. C. F.; ASSIS, J. P. F. Densidade de biodiesel de girassol em função da proporção de mistura e da temperatura. In: Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 4º, Varginha. Anais. UFLA, 2007.
- TEIXEIRA, V.G; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização de resinas à base de divinilbenzeno. *Revista Química Nova*. São Paulo, SBQ, 2001. 11 p.
- TOLEDO, G. L.; OVALLE, I. I. *Estatística Básica*. São Paulo: Editora Atlas LTDA, 1985. 459 p. ISBN: 85-224-1791-1.
- TORRES, L. S.; LOPES, A.; DABDOUB, M. J.; CAMARA, F. T.; SILVA, R. P.; ASSIS, J. P. F. Densidade de biodiesel de gordura hydrogenada em função da proporção de mistura e da temperatura. In: Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 5º, Varginha. Anais. UFLA, 2008.
- TRIOLA, M. F. *Introdução à Estatística*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA; 1999. 410 p. ISBN: 85-216-1154-4.
- VALE, A. T.; MENDES, R. M.; AMORIM, M. R. S.; DANTAS, V. F. S. Potencial energético da biomassa e carvão vegetal do epicarpo e da torta de pinhão manso (*Jatropha curcas*). *Revista CERNE*. Lavras, UFLA, 2011. 7 p.
- YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. *Física III – Termodinâmica e Ondas*. São Paulo: Editora Addison Wesley LTDA; 2008. 318 p. ISBN: 978-85-88639-33-1.